

# Untersuchungen zur templatgestützten Herstellung und zum Anwendungspotential hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Popp

aus Schweinfurt

Referent: Prof. Dr. rer. nat. J. J. Schneider

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Tag der Einreichung: 2. Juni 2009

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 2009

Darmstadt 2009

D17

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von November 2005 bis Mai 2009 durchgeführt.

# Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are promising materials for future devices due to their unique properties. However, a reliable connection of CNTs into micro-components remains one of the main challenges and is thus a limiting factor for their implementation into devices.

A unique configuration of vertically aligned carbon nanotubes is reported which permits an easy micro-nano-integration: CNTs were grown via chemical vapor deposition (CVD) using porous alumina as a template. After removal of the template a carbon negative copy was obtained as a self-supporting and flexible monolithic structure. The monolith consists of freestanding, parallel aligned CNTs merging into a top and bottom carbon layer perpendicular to the tube axes. The 3D structure formed was built in macroscopic dimensions of up to 3 cm<sup>2</sup> with tube diameters ranging from 10 to 200 nm depending on the template geometry. It can be handled easily with tweezers and shows a remarkable mechanical stability, but is at the same time flexible and bendable.

The nature of the carbonaceous material was further investigated by methods such as SEM, TEM, SAED, Raman spectroscopy and XRD. Subsequently, the conductive carbon layers covering both ends of the CNTs played the key role in connecting the nano-elements to micro- or macro-components. Different applications have been realized and demonstration devices such as

- CNT reinforced metal and ceramic composites with well-defined tube interspaces,
- a nano-structured microreactor operated in continuous-flow mode,
- dry adhesives mimicking Gecko-feet with branched tubes and altered tip geometries,
- a novel CNT-based sensor-architecture

have been fabricated based on the monolithic carbon structure.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

## Veröffentlichungen

1. D. Lysenkov, J. Engstler, A. Dangwal, A. Popp, G. Müller, J. J. Schneider, V.M. Janardhanan, O. Deutschmann, P. Strauch, V. Ebert, J. Wolfrum, "Nonaligned Carbon Nanotubes Anchored on Porous Alumina: Formation, Process Modeling, Gas-Phase Analysis, and Field-Emission Properties", *Small* (2007), **3**, 974-985
2. A. Popp, J. J. Schneider "Monolithisches, poröses Bauteil aus im wesentlichen parallelen Nanoröhrchen, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung desselben", *Patenteinreichung* (2008)
3. J. J. Schneider, A. Popp, J. Engstler, "Fundamentals and Functionality of Inorganic Wires, Rods and Tubes" in *Nanotechnology*, ed. G. Schmid (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008)
4. A. Popp, J. J. Schneider "A Chip-Sized Nanoscale Monolithic Chemical Reactor", *Angewandte Chemie Int. Ed.* (2008), **47**, 8958-8960; "Ein Nanostrukturierter Chemischer Reaktor in Chipgröße", *Angewandte Chemie* (2008), **120**, 9092-9095
5. A. Popp, O. Yilmazoglu, O. Kaldirim, D. Pavlidis, J. J. Schneider, "A Self-Supporting Monolith of Highly Aligned Carbon Nanotubes as Device Structure for Sensor Applications", *Chemical Communications* (2009), **22**, 3205-3207
6. A. Popp, J. Engstler, J. J. Schneider, "Porous Carbon Nanotube-Reinforced Metals and Ceramics via a Double Templating Approach", *Carbon* (2009), **47**, 3208-3214
7. A. Popp, J. J. Schneider, "Design of a Carbon Nanotube based Reactor – Exploring Nanodimensions in Chemistry and Analytics" in *Micro-Nano-Integration* (VDE Verlag GmbH, Berlin, 2009)
8. A. Popp, V. Siozios, J. J. Schneider, "Highly Aligned Carbon Nanotubes Sandwiched Between Facially Arranged Ceramic Alumina Layers", (2009), eingereicht
9. O. Yilmazoglu, A. Popp, D. Pavlidis, J. J. Schneider, "Flexible Field Emitter Arrays with Adjustable Carbon Nanotube Distances and Bundle Generation", (2009), eingereicht

## Tagungs- und Ausstellungsbeiträge

1. J. Khanderi, A. Popp, J. J. Schneider, "2D Arranged Carbon Nanotubes As Scaffolds For Electrochemical Applications", *EUROMAT*, Erlangen, GER (2007)
2. O. Yilmazoglu, A. Popp, D. Pavlidis, J. J. Schneider, "CNT-Based Gas Sensors With Integration-Friendly Micro-Nano Features", *International Symposium on Compound Semiconductors*, Freiburg, GER (2008)
3. A. Popp, O. Yilmazoglu, D. Pavlidis, J. J. Schneider, "A Nano-Micro-Integrated Device Structure based on Aligned Carbon Tubes for Sensor Applications", *Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, USA (2008)
4. A. Popp, J. J. Schneider, "Hochgeordnete dreidimensional angeordnete Kohlenstoff-nanoröhren als aktives monolithisches Element in einem chemischen Mikroreaktor", *Mikro-Nano-Integration* (VDI/VDE), Seeheim, GER (2009)
5. A. Popp, J. Engstler, J. J. Schneider, "Nano-structured Microreactors", *ACHEMA*, Frankfurt, GER (2009)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kohlenstoffnanoröhren - Grundlegende Betrachtungen</b>	<b>3</b>
2.1	Ein- und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	4
2.2	Synthese-Strategien zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	6
2.2.1	Katalytische Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	6
2.2.1.1	Bogenentladung und Laserablation . . . . .	6
2.2.1.2	Katalytische Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	7
2.2.1.3	Einfluss des Katalysators und Wachstumsmechanismen . . . . .	10
2.2.2	Nicht-katalytische, templatgestützte Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	12
2.2.2.1	Poröses Aluminiumoxid als Templat . . . . .	14
2.2.2.2	Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Templatisierung . . . . .	17
2.3	Eigenschaften der Röhren mit Bezug auf ihre Einsatzmöglichkeiten . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren</b>	<b>21</b>
3.1	Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	21
3.1.1	Abscheidung von Kohlenstoff-Schichten aus der Gasphase . . . . .	23
3.1.2	Klassifizierung von Pyrokohlenstoffen . . . . .	26
3.2	Aufbau der verwendeten CVD-Anlage . . . . .	30
3.2.1	Fließbild . . . . .	30
3.2.2	Besonderheiten der Reaktorgeometrie . . . . .	31
3.2.3	Auswahl der Edukte . . . . .	33
3.2.4	Abscheidungsbedingungen . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen aus dem CVD-Prozess</b>	<b>38</b>
4.1	Untersuchungen der verwendeten Aluminiumoxid-Template . . . . .	38
4.2	Morphologie der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen . . . . .	43

4.3	Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen . . .	49
4.3.1	Raster-Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenbeugung . . . . .	49
4.3.2	Transmissions-Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung . .	52
4.3.3	Mikro-Raman-Spektroskopie . . . . .	57
4.3.4	Röntgenbeugungs-Analyse . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zum Anwendungspotential hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen</b>	<b>62</b>
5.1	Neuartige Komposit-Materialien . . . . .	65
5.1.1	Hintergrund . . . . .	65
5.1.2	Kohlenstoffnanoröhren/Aluminiumoxid-Komposite . . . . .	65
5.1.3	Substitution des Aluminiumoxids in einem CNT/Aluminiumoxid-Komposit durch zweifache Templatisierung . . . . .	67
5.1.4	Aluminiumoxid-Gradientenmaterialien . . . . .	71
5.2	Nanostrukturierter Mikroreaktor . . . . .	74
5.2.1	Hintergrund . . . . .	74
5.2.2	Verwendung einer monolithischen Kohlenstoffnanoröhren-Struktur als vollintegrierter, nanostrukturierter Mikroreaktor . . . . .	76
5.2.3	Theoretische Betrachtungen zum Oberfläche-Volumen-Verhältnis des nanostrukturierten Mikroreaktors . . . . .	77
5.2.4	Bau eines ersten Prototypen-Reaktors . . . . .	78
5.3	Artifizielle Haftstrukturen auf der Basis angeordneter Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	83
5.3.1	Hintergrund . . . . .	83
5.3.2	Gecko-Setae als Vorbild für biomimetische Haftstrukturen . . . .	83
5.3.3	Herstellung artifizieller Haftstrukturen . . . . .	84
5.3.4	Theoretische Betrachtungen zu den über Van-der-Waals-Kräfte vermittelten Hafteigenschaften einzelner Kohlenstoffnanoröhren . . .	92
	5.3.4.1 Lennard-Jones-Potential . . . . .	92
	5.3.4.2 Hamaker-Ansatz für komplexe Geometrien . . . . .	93
5.4	Sensoren auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	100
5.4.1	Hintergrund . . . . .	100
5.4.2	Stand der Technik CNT-basierter Sensoren . . . . .	100
5.4.3	Herstellung einer integrierten Sensor-Architektur auf Basis angeordneter Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	101
	5.4.3.1 Gassensor . . . . .	105
	5.4.3.2 Drucksensor . . . . .	106



## *Inhaltsverzeichnis*

<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>108</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>

# 1 Einführung und Aufgabenstellung

Die Nanotechnologie, die sich mit der Erforschung und Manipulation von Materie im Nanometerbereich beschäftigt, hat in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen, da bei starker Verkleinerung von Körpern Eigenschaften erzeugt werden können, die makroskopisch-dimensionierte Materialien nicht aufweisen. Nanostrukturen schlagen eine Brücke zwischen einzelnen Molekülen und Festkörpern mit unendlicher Ausdehnung und besitzen bereits einen stetig wachsenden Einfluss an der Schnittstelle zwischen klassischen Disziplinen wie Chemie, Physik und Biologie bei der Herstellung neuer Materialien.

Obwohl nanoskalige Objekte in der Chemie, zum Beispiel in Form von Kolloiden oder im Bereich der industriellen Katalyse, seit langer Zeit bekannt sind, stellt die in den letzten Jahren verstärkte Weiterentwicklung von hochpräzisen Mess- und Charakterisierungstechniken, aber auch von gezielten Synthesemethoden zur Gestaltung von Strukturen auf der Nanoskala eine unabdingbare Grundvoraussetzung dar, um einen Einblick in nanodimensionierte Strukturen zu erlauben und um diese Strukturen definiert aufzubauen. Bahnbrechende Erfolge auf diesen Gebieten konnten in den 80er Jahren durch die Entwicklung der Raster-Tunnelmikroskopie sowie durch die Synthese der Fullerene erreicht werden.

Neben den Fullerenen, die Moleküle aus Kohlenstoff mit einer sphärischen Gestalt darstellen, sind Kohlenstoffnanoröhren ein weiterer prominenter Vertreter von Nanomaterialien, die sich von den Kohlenstoff-Monolagen des Graphits ableiten. Diese sind röhrenförmige Gebilde von mehreren Nanometern im Durchmesser und wenigen Mikrometern in der Länge und weisen als quasi-eindimensionales Material einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften auf, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen interessant erscheinen lassen.

Kohlenstoffnanoröhren besitzen besondere elektronische sowie außergewöhnliche mechanische Eigenschaften und sind effiziente Wärmeleiter. Anwendungen im Bereich der Katalyse oder Elektroden-Materialien aufgrund der hohen Oberfläche, aber auch elektronische Komponenten wie Transistoren und Feldemitter konnten bereits mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhren realisiert werden. Weiterhin ist ihr Einsatz in Kompositmaterialien zur Optimierung mechanisch beanspruchter Bauteile, die Verwendung der Röhren zur Wärmezufuhr und -abfuhr in Anwendungen, die eine präzise Temperaturführung verlangen, nur eine Auswahl von wenigen Beispielen für Gerätschaften, die bereits mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhren umgesetzt werden konnten.

## *1 Einführung und Aufgabenstellung*

Obwohl nanodimensionierte Teilchen wie auch Kohlenstoffnanoröhren bereits in verschiedenen Größen und auf verschiedene Arten hergestellt werden können, stellt ihre gezielte Anordnung und Integration in makroskopische Systeme, also die Überbrückung der Schnittstelle zwischen Nano-Objekten und der Welt der Menschen ein großes Hindernis der Weiterentwicklung dar. Eine günstigere Integrationsmöglichkeit der Nanoröhren würde dabei unweigerlich zu einer besseren Ausschöpfung ihres Potentials in massentauglichen Produkten führen und kohlenstoffnanoröhren-basierte Produkte einer größeren Anzahl von Menschen zu einem günstigeren Preis zur Verfügung stellen.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit umfasste die Herstellung und Anordnung von Kohlenstoffnanoröhren mit gezielter Röhrenlänge, Wandstärke und definiertem Röhrendurchmesser mit einer sogenannten Templat-Methode. Zudem sollten Vor- und Nachteile der verwendeten Methode mit anderen häufig genutzten Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren verglichen werden. Von besonderem Interesse war weiterhin, die Integration von Kohlenstoffnanoröhren zu verbessern und neue Einsatzmöglichkeiten der Röhren zu realisieren, um das breite Spektrum und Potential von Kohlenstoffnanoröhren in der Anwendung aufzuzeigen.

Beginnend mit Kapitel 2 werden zunächst verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für Kohlenstoffnanoröhren diskutiert. Die Unterschiede der gewählten Herstellungsmethode werden gegenüber anderen gängigen Verfahren herausgearbeitet. In Kapitel 3 wird dann speziell auf die im Rahmen der Arbeit verwendete Apparatur eingegangen und Vorgänge während des Herstellungsprozesses werden näher untersucht. Kapitel 4 fokussiert die Beschreibung und Charakterisierung der in der Apparatur hergestellten Kohlenstoffnanoröhren und Nanoröhrenstrukturen, die über die Wahl der Syntheseschritte und Parameter gesteuert werden kann. Kapitel 5 beinhaltet schließlich zum Teil völlig neuartige Anwendungskonzepte, die mit Hilfe der Funktionalitäten der hergestellten Röhren realisiert werden konnten. Kapitel 6 schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und der erreichten Ziele.

## 2 Kohlenstoffnanoröhren - Grundlegende Betrachtungen

Diamant und Graphit stellen die etablierten allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs dar. Während Diamant als  $sp^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffgerüst vorliegt, in dem die Kohlenstoffatome tetraedisch koordiniert und kovalent gebunden sind, zeichnet sich Graphit durch eine Schichtstruktur aus. Die Kohlenstoffatome jeder Schicht sind dabei  $sp^2$ -hybridisiert, der Zusammenhalt zwischen einzelnen Schichten wird durch Van-der-Waals Kräfte ermöglicht. Neben Diamant und Graphit sind Buckminsterfullerene eine weitere allotrope Form des Kohlenstoffs, für deren Entdeckung 1996 der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde. Diese stellen Moleküle mit häufig kugelförmiger oder ellipsoider Geometrie dar (sog. "Buckyballs"), die ausschließlich aus Kohlenstoff bestehen und einen Hohlraum besitzen. Sie sind zum größten Teil aus verknüpften hexagonalen Kohlenstoffringen aufgebaut und ähneln somit einzelnen Graphitschichten (Graphen). Des Weiteren können Fünfringe in der Struktur der Fullerene gefunden werden, die für die Ausbildung der Kappe verantwortlich sind.

Kohlenstoffnanoröhren (sog. "Buckytubes") bestehen ebenfalls vornehmlich aus hexagonalen Kohlenstoffringen, sind aber gegenüber den Fullerenen in einer Achse elongiert und besitzen die Form von Hohlzylindern. Sie zählen wegen ihrer Geometrie zur Klasse der eindimensionalen Materialien und weisen aufgrund ihres Aufbaus Eigenschaften auf, die sie für eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich struktureller und funktioneller Materialien als potentiell nützlich erscheinen lassen.

Kohlenstoffnanoröhren sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt [1, 2, 3], doch erst seit der Möglichkeit einer gezielten Herstellung und näheren Charakterisierung 1991 durch Iijima [4] wurde eine verstärkte Erforschung dieser Materialien mit Nanometer Dimensionen ausgelöst, durch die es möglich war, neue Gebiete der Chemie und Physik zu erkunden. Iijimas erste Publikation zeigte dabei mehrwandige Nanoröhren mit einem äußeren Durchmesser von 55 Å und einem Innendurchmesser von 23 Å, die aus zwei coaxialen Zylindern aufgebaut waren. Besonders die Ähnlichkeiten und Unterschiede zu Fullerenen haben eine ausgedehnte theoretische und experimentelle Forschung auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanoröhren ins Leben gerufen [5] und seitdem zur Bildung eines sich schnell entwickelnden Forschungsgebiets geführt. Daneben stießen der Zusammenhang zwischen Herstellung und strukturellen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen

sowie Ähnlichkeiten zu den schon seit langer Zeit eingesetzten Kohlenstoff-Fasern auf vielseitiges Interesse.

Das folgende Kapitel beschreibt zunächst grundlegende Unterschiede zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren und zeigt dann Möglichkeiten der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren auf. Die verschiedenen Herstellungsvarianten werden diskutiert und Unterschiede im Hinblick auf die Eigenschaften der hergestellten Röhren näher betrachtet.

### 2.1 Ein- und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren werden in zwei Arten unterteilt:

Es existieren sogenannte einwandige Kohlenstoffnanoröhren (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs), die häufig als eine zu einem geschlossenen Graphitzylinder aufgerollte Graphitebene beschrieben werden. Wegen der Krümmung der Graphitstruktur erscheint ein minimaler Durchmesser von etwa 0,4 nm möglich.[6] Der Hauptunterschied zwischen einer Graphit-Monolage und einer Nanoröhre besteht in der Tatsache, dass die periodischen Randbedingungen des Gitters im Graphit eine unendliche Ausdehnung besitzen, während in einer Nanoröhre nur eine begrenzte Ausdehnung der periodischen Randbedingung in radialer Richtung vorliegt. Dies führt zu unterschiedlichen Wellenfunktionen der Elektronen, die sich in den elektronischen Eigenschaften der Röhren widerspiegeln, wodurch die Röhren entweder metallischen oder halbleitenden Charakter besitzen können.[7]

Das Aufrollen einer Graphit-Monolage (Graphen) zu einer Röhre ist ähnlich wie das Aufrollen eines Blattes Papier auf verschiedene Weisen denkbar. Eine Beschreibung erfolgt üblicherweise durch die Hamada-Notation [7, 8]: Charakteristisch für jede Röhre ist ihr Durchmesser und die Art der helikalen Anordnung der Kohlenstoffsechsecke bezüglich der Röhrenachse. Ausgehend von einer Graphit-Monolage wird zunächst ein chiraler Vektor  $R$  über ein Integer-Paar  $(m, n)$  mit Hilfe der Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  festgelegt, indem ein Ursprung und ein weiterer Gitterpunkt in der Monolage gewählt werden (Abb. 2.1). Anschließend wird die Ebene so aufgerollt, dass beide Punkte übereinander liegen. Somit ist der Durchmesser der Röhre und die Steigung  $\alpha$  ähnlich wie bei einer Helix festgelegt. Es bestehen unendlich viele Möglichkeiten, eine Röhre zu bilden.

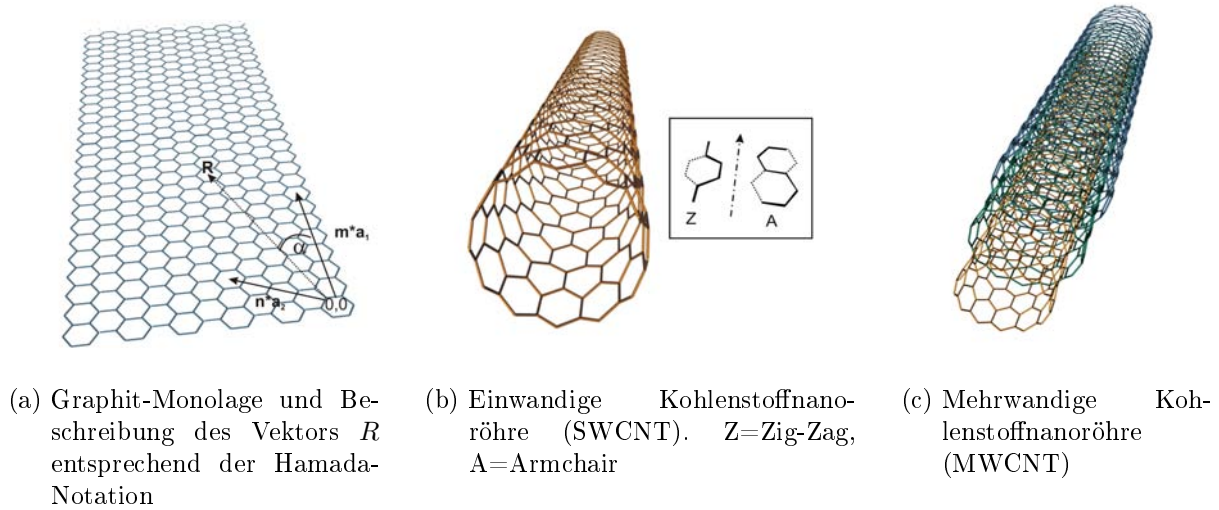


Abbildung 2.1: Graphen, einwandige und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren

Sogenannte “Zig-Zag”-Röhren liegen vor, wenn entweder  $m$  oder  $n$  den Wert null besitzt. Hierbei beträgt der Winkel  $\alpha$   $90^\circ$  und C-C-Bindungen liegen parallel zur Röhrenachse. Andererseits wird von “Armchair”-Röhren gesprochen, wenn  $n = m$  gilt. Hiermit folgt ein Winkel  $\alpha$  von  $30^\circ$ , bei dem C-C-Bindungen rechtwinklig zur Röhrenachse verlaufen. Zwischen diesen beiden Extremen existieren sogenannte chirale Nanoröhren, bei denen  $\alpha$  Werte zwischen  $0$  und  $30^\circ$  einnimmt. Auch die Möglichkeit einer links- oder rechts-gängigen Steigung besteht, sodass Enantiomerenpaare der Röhren existieren können. Abhängig vom Röhrendurchmesser und der helikalen Steigung resultieren die unterschiedlichen Charaktere der Röhren. Theoretische Berechnungen zeigten, dass alle Röhren, für die  $n - m = 3q$  gilt, metallischen Charakter besitzen und alle anderen halbleitenden Charakter.[9]  $q$  bezeichnet hierbei einen Integer.

Neben den SWCNTs existieren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNTs), die ausschließlich im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurden. Bei diesen kann die Röhrenwand durch mehrere, ineinander gesteckte und konzentrische Graphitzylinder beschrieben werden. Die einzelnen Graphitlagen besitzen typischerweise Netzebenenabstände, die gegenüber den Basalebenen des reinen Graphits (Netzebenenabstand  $3,35 \text{ \AA}$ ) erhöht sind. Dies resultiert zum einen aus der Krümmung der Röhrenwand und zum anderen aus der Inkompatibilität, die im Graphit vorhandene ABAB-Stapelungsreihenfolge bei aufeinander folgenden Zylindern aufrecht zu erhalten. Experimentelle Befunde zeigen, dass die Stapelungsreihenfolge der Röhren ähnlich wie bei turbostratischem Graphit mehr oder weniger stark verzerrt ist.[10] Bei mehrwandigen Röhren muss von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Röhren ausgegangen werden.

## 2.2 Synthese-Strategien zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist bislang über verschiedene Verfahren bekannt, wobei die Methoden Bogenentladung, Laserablation und katalytische chemische Gasphasenabscheidung zu den prominentesten Vertretern gehören. In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen ein sogenanntes Templat-Verfahren eingesetzt, bei dem zylindrische Poren eines porösen Materials (Templat) mit Kohlenstoff abgeformt werden und so ein Negativabdruck der Poren erstellt wird. Anschließend wird das poröse Material entfernt, um das Kohlenstoff-Röhrenmaterial zu erhalten.

Die Frage, welche Herstellungsmethode von Kohlenstoffnanoröhren die beste ist, kann allerdings nur im Zusammenhang mit dem gewünschten Einsatzzweck der Röhren diskutiert werden. Die Synthese-Strategie legt die Struktur der Kohlenstoffnanoröhren und somit ihre Eigenschaften fest und diese wiederum bestimmen potentielle Anwendungsmöglichkeiten.

### 2.2.1 Katalytische Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

#### 2.2.1.1 Bogenentladung und Laserablation

Bei der Bogenentladung wird unter Verwendung niedriger Drücke ein Reaktionsraum mit Inertgas gefüllt und ein Potential von etwa 20 V zwischen zwei Graphitelektroden angelegt. Die Elektroden werden aufeinander zu bewegt, sodass es zu einer Bogenentladung von 50-200 A kommt, bei der die Temperatur zwischen den Elektroden mehrere tausend Grad Celsius erreicht. Bei dem Vorgang werden, ähnlich der Herstellung von Fullerenen, die Kohlenstoffanode verdampft und unter anderem Nanoröhren erzeugt.[11] Die Ausbeute an Röhren gegenüber Fullerenen kann hauptsächlich durch die Verwendung höherer Drücke erreicht werden (670 mbar gegenüber 135 mbar). Kohlenstoff-Abscheidungen an den Wänden des Reaktionsraumes und auf der Kathode enthalten je nach Reaktionsbedingungen dann Fullerene, Röhren, Kohlenstoffnanopartikel und amorphen Kohlenstoff.[12] Daneben werden häufig Metallpartikel als Katalysatoren in das Elektrodenmaterial eingebracht, die das Wachstum der Röhren begünstigen. Diese können dann ebenfalls in den Abscheidungen wieder gefunden werden.

Durch diese, auch in der ersten Publikation von Iijima [4] verwendete Methode, konnten zunächst ohne die Verwendung von Katalysatoren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit 4-30 nm Durchmesser und 2-50 Wänden gezeigt werden. Bemerkenswert ist dabei die geringe Anzahl an Defekten und der somit hohe Grad der Graphitisierung der Röhrenwände, der besonders deutlich in transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch Linien sichtbar wird, die die Netzebenen der einzelnen coaxialen Röhren widerspiegeln. Zwei Jahre später gelang mit einer ähnlichen Apparatur unter Verwendung von Eisen [8]

bzw. Cobalt [13] als Katalysator die Herstellung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.

Bei der Laserablation wird dagegen ein gepulster Laser (zum Beispiel Nd:YAG, 300 mJ/Puls bei 532 nm)[14] als Energiequelle verwendet, der ein Kohlenstoff-Metall-Komposit innerhalb eines Röhrenofens sublimiert. Der Laser wird über das Kompositmaterial bewegt, gleichzeitig wird dieses von Inertgas umströmt, das die entstehenden Kohlenstoff-Spezies mitführt. Diese werden dann außerhalb des Ofens aufgefangen.

Erste Arbeiten zur Laserablation stammen aus dem Jahr 1995 und konnten das Wachstum einwandiger [14] und mehrwandiger [15] Kohlenstoffnanoröhren zeigen. Die Laser-Methode kann ebenfalls zur Herstellung von Fullerenen genutzt werden, liefert aber unter Verwendung von Metallen (vor allem Fe, Co, Ni) als Katalysatoren hauptsächlich einwandige Kohlenstoffnanoröhren.

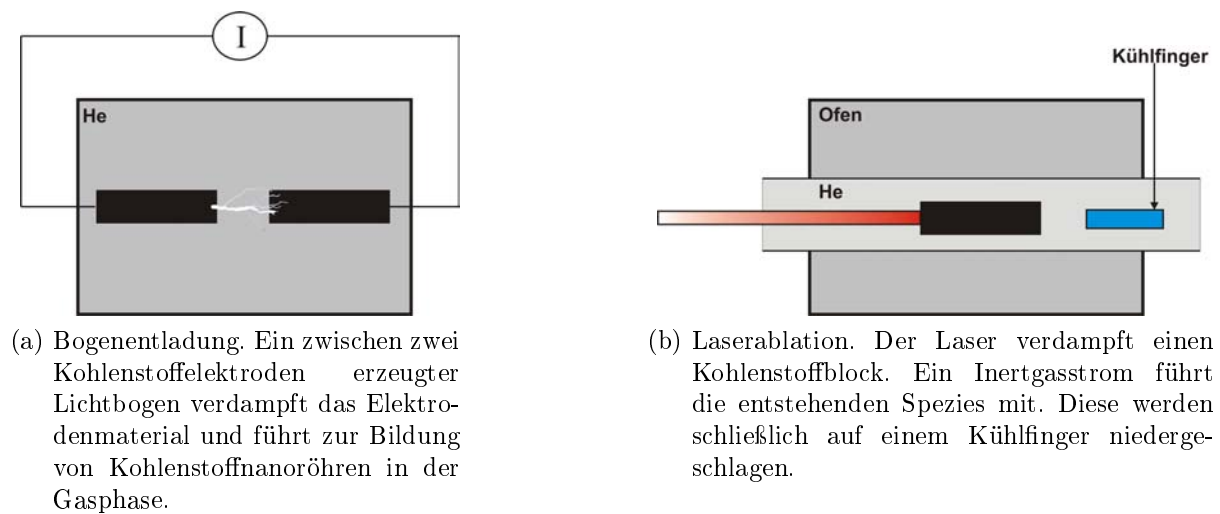


Abbildung 2.2: Bogenentladung und Laserablation

Trotz unterschiedlicher apparativer Methoden lassen sich sehr viele Ähnlichkeiten zwischen Kohlenstoffnanoröhren, die in einer Bogenentladung entstehen, und solchen, die durch Laserablation erzeugt werden, erkennen. Lediglich die Energiequelle scheint unterschiedlich, während Wachstumsmechanismen beider Verfahren häufig gemeinsam diskutiert werden.[12] Zwar können auch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit den beiden Methoden ohne die Verwendung von Katalysatoren erhalten werden, jedoch werden beide Verfahren hauptsächlich zur Herstellung einwandiger Röhren und unter Verwendung von Katalysatoren eingesetzt, sodass diese Methoden hier unter “katalytische Verfahren” aufgeführt werden.

### 2.2.1.2 Katalytische Chemische Gasphasenabscheidung

Während die Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoffnanoröhren bei den Methoden der Bogenentladung und der Laserablation hauptsächlich in der Gasphase ablaufen, nachdem zuvor ein Metall-Kohlenstoffkomposit durch einen Lichtbogen oder unter Verwendung eines Lasers verdampft wurde, finden die Wachstumsreaktionen bei der katalytischen chemi-



schen Gasphasenabscheidung in kondensierter Phase auf einem Substrat an metallischen Katalysatornanopartikeln statt.

Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) bezeichnet zunächst ein generelles Verfahren, bei dem ein Feststoff aus einem Gasphasenvorläufer auf der Oberfläche eines Substrats abgeschieden wird. Für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren wird häufig die katalytische chemische Gasphasenabscheidung (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) verwendet. Hierbei wird die katalytische Zersetzung von Kohlenstoffvorläufern an nanostrukturierten Übergangsmetallkatalysatoren wie Eisen, Kobalt oder Nickel bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C verstanden, bei der Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffnanoröhren aus dem Katalysatorkorn ausgeschieden werden kann (Abb. 2.3 und 2.5).

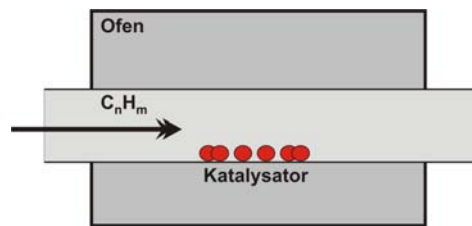


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der CCVD-Methode

Als Kohlenstoffvorläufer können gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe, aber auch sogenannte Single-Source-Vorläufer verwendet werden, die sowohl als Kohlenstoff- als auch als Metallquelle dienen können [16] und sich aus beiden Komponenten zusammensetzen.

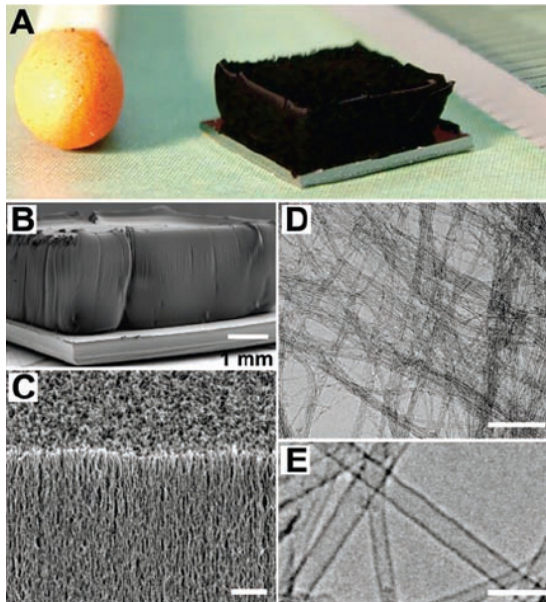
Die Bildung von Kohlenstoff-Filamenten durch katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an Metallpartikeln ist bereits seit über 50 Jahren bekannt.[17] Bei der Verwendung von Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemischen, die bei Temperaturen zwischen 450-700 °C über Eisenpartikel geleitet wurden, konnten so zum Beispiel Kohlenstoff-Fäden mit einer Länge von 1  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 100 bis 500 nm beobachtet werden.[18] Erst 1993 wurde ersichtlich, dass es sich bei den so hergestellten Fäden um röhrenförmiges Kohlenstoff-Material handelt, das den wenige Jahre vorher von Iijima in einer Bogenentladung erzeugten Kohlenstoffnanoröhren ähnelt, allerdings mit wesentlich erhöhten Längen von bis zu 50  $\mu\text{m}$ , jedoch mit einem geringeren Grad an Graphitisierung.[19]

In den weiteren Jahren gewann der Prozess vor allem aufgrund seiner Einfachheit und der guten Reproduzierbarkeit an Bedeutung. In folgenden Arbeiten gelang die Anordnung der Röhren, indem Eisenpartikel in mesoporösem Siliciumoxid [20] erzeugt wurden, um so die Wachstumsrichtung der Röhren zu beeinflussen. Auch die parallele Anordnung von bis zu 50  $\mu\text{m}$ -langen Kohlenstoffnanoröhren über mehrere Quadratzentimeter konnte kurze Zeit später auf Materialien wie Glas gezeigt werden.[21] Hierbei wurde festgestellt, dass der Röhrendurchmesser mit dem Durchmesser der verwendeten Katalysatorpartikel korreliert.[22, 23, 19]

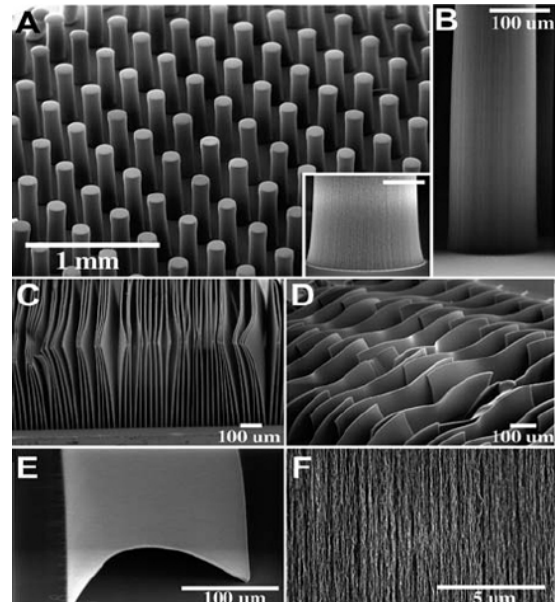
## 2 Kohlenstoffnanoröhren - Grundlegende Betrachtungen

Durch die Optimierung der Prozessparameter stellt der Stand der Technik (Abb. 2.4) heute die Verwendung von Silicium-Wafern als Substrat dar. Nach dem Aufbringen einer dünnen Aluminiumoxidschicht wird ein Katalysator (Fe, Co oder Ni) häufig durch Sputtern auf der Oxidschicht abgeschieden. Neben der üblichen Verwendung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zeigt vor allem die Einspeisung von geringen Mengen Wasserdampf [24] in den Reaktionsraum eine entscheidende Verbesserung der Wachstumsbedingungen, wodurch die Katalysator-Lebenszeit stark verbessert werden kann. Durch dieses Verfahren können heute dichte Anordnungen von parallelen ein- oder mehrwandigen Röhren [24, 25] mit Höhen von mehreren Millimetern realisiert werden.

Durch die Möglichkeit, Katalysatoren nur an bestimmten Stellen auf einem Substrat aufzubringen, kann weiterhin ein lokal gesteuertes Wachstum der Röhren erfolgen.[24, 26]



(a) Dichte Anordnungen von Kohlenstoffnanoröhren mit einer Höhe von mehreren Millimetern können mit Hilfe der CCVD-Methode realisiert werden.



(b) Durch ein lokal begrenztes Aufbringen von Katalysatorpartikeln erfolgt das Röhrenwachstum nur an bestimmten, vordefinierten Stellen.

Abbildung 2.4: Stand der Technik der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der CCVD-Methode[24]

### 2.2.1.3 Einfluss des Katalysators und Wachstumsmechanismen

Unabhängig von der Wahl der Methode scheinen viele der mechanistischen Schritte bei der Bogenentladung, Laserablation oder der katalytischen chemischen Gasphasenabscheidung Ähnlichkeiten aufzuweisen. Obwohl bei der Bogenentladung und Laserablation eine hohe thermische Energie aufgewendet wird und die Reaktionen in der Gasphase ablaufen, bei der katalytischen chemischen Gasphasenabscheidung dagegen eine niedrigere thermische Energie eingesetzt wird und die Reaktionen auf einer Oberfläche stattfinden, können dennoch viele artverwandte Abläufe bei der Synthese der Kohlenstoffnanoröhren in den unterschiedlichen Systemen identifiziert werden. Dies ist vor allem auf die Verwendung der Katalysatoren (Abb. 2.5) zurückzuführen. Die Ähnlichkeiten werden im Folgenden qualitativ diskutiert:

Die Komplexität der Kohlenstoffnanoröhrenformation spiegelt sich bei allen drei Methoden in einer zeitlichen und räumlichen Bildung und dem Übergang verschiedener Intermediate und in Transportphänomenen wider, bei denen eine Beobachtung der einzelnen Abläufe jedoch sehr schwierig ist. Zunächst werden Kohlenstoffvorläuferverbindungen in kleinere, reaktivere Kohlenstoffspezies oder Kohlenstoffatome fragmentiert, indem Bindungen aufgebrochen werden. Bei der Bogenentladung und der Verwendung intensiver Laserpulse kann ein dazu notwendiger hoher Energieeintrag durch Elektronen- bzw. Photonenbombardement geschaffen werden und resultiert in der Ausbildung eines Plasmas in der Gasphase bei etwa 3000-4000 °C. Die Vorgänge finden durch die extremen Reaktionsbedingungen weit vom Gleichgewicht entfernt statt. Beim Einsatz der katalytischen CVD liegen dagegen wesentlich mildere Bedingungen vor. Die Fragmentierung von Kohlenwasserstoffen findet hauptsächlich an den Katalysatorpartikeln oder Metallclustern auf der Oberfläche eines Substrates statt. Hierbei sind bestimmte Facetten begünstigt.[27]

Von allen katalytischen Systemen zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist bekannt, dass Kohlenstoff in den Katalysator diffundiert und eine reaktive Lösung bildet, die eine weitere Rekombination der reaktiven Kohlenstofffragmente verhindert. Hierbei spielt die Art des als Katalysator verwendeten aktiven Metallpartikels eine besondere Rolle. Zum einen dürfen die Wechselwirkungen zwischen Metall und gelöstem Kohlenstoff nicht zu stark sein, um stabile Carbide zu bilden, die keine Diffusion des Kohlenstoffs zulassen. Zum anderen findet bei einer schwachen Wechselwirkung eine Expansion in alle Richtungen statt, sodass es zu einer Einkapselung des Metallpartikels kommen kann.

Eisen, Kobalt und Nickel haben sich als besonders geeignete Übergangsmetalle herausgestellt, die metastabile Carbide ausbilden und eine anisotrope Diffusion des Kohlenstoffs begünstigen. Der Kohlenstoff wird dann an einer bevorzugten Katalysatorfacette ausgeschieden. Die Diffusion des Kohlenstoffs kann entweder innerhalb des Metallpartikels [28] oder über dessen Oberfläche [29] stattfinden und zeigt die hohe Mobilität von Kohlenstoffatomen auf oder in Metallen an.[22] Nach einer Fixierung und Rehybridisierung der

Kohlenstoffatome wird von einer Abkühlung der reaktiven Lösung durch Wärmetransport in die Umgebung ausgegangen, bei der Phasenübergänge, Gitterverzerrungen und Strukturumwandlungen stattfinden.

Bei der Abkühlung können spontane Anziehungen und die Ausbildung von Bindungen zwischen einzelnen Kohlenstoffatomen zustande kommen. Weitere Schritte beinhalten eine Nukleation von Kohlenstoffclustern durch Oligomerisation von  $C_2$ -Einheiten. Während dieser Oligomerisation werden  $C_2$ - und  $C_3$ -Körper gebildet, die untereinander kombinieren, um längere Ketten und Ringe zu bilden. Insbesondere aromatische  $C_6$ -Ringe besitzen hierbei eine besondere Stabilität gegenüber anderen Ringgrößen. Aryleinheiten können kombinieren oder weitere unhybridisierte Kohlenstoffatome addieren, um erste Funktionsbausteine für Graphenebenen wie zum Beispiel polyzyklische Aromaten auszubilden und das Wachstum eines Kohlenstoffclusters zu begünstigen. Durch Wachstums- und temperaturinduzierte Effekte kann es zu Verzerrungen der zwei-dimensionalen, ebenen hin zu einer ein-dimensional, röhrenförmigen Struktur kommen, bei der instabile Bindungen ("dangling bonds") eine Kappenbildung begünstigen können. In weiteren Schritten werden Kohlenstoffeinheiten an den CNT-Keim addiert, woraus letztlich das Wachstum der Kohlenstoffnanoröhre resultiert.

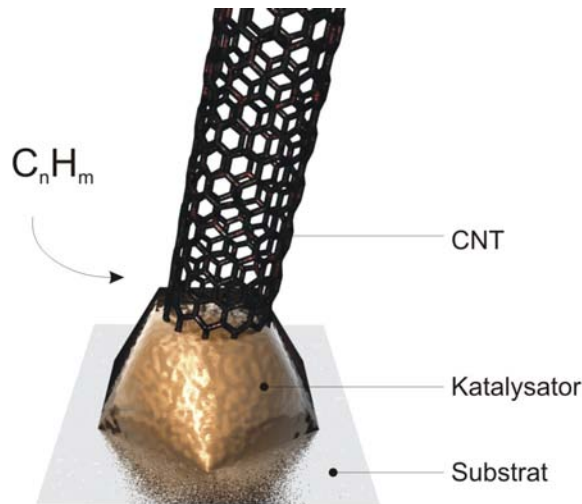


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des katalytischen Wachstums von Kohlenstoffnanoröhren. Der Kohlenstoff zersetzt sich am Katalysatorpartikel und diffundiert zu einer begünstigten Facette. Dort kann er sich in Form einer Röhre aus dem Partikel ausscheiden.

Während der Bildung einer Kohlenstoffröhre kann das Metallpartikel entweder an der Oberfläche des Substrates verbleiben ("root growth") oder sich vom Substrat ablösen und an der Spitze der Kohlenstoffnanoröhre lokalisiert von der Oberfläche wegwachsen ("tip growth").[30] Bei der Laserablation und Bogenentladung wird hauptsächlich von einem root-growth-Mechanismus ausgegangen, da bisher keine Metallpartikel an den Spitzen der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gefunden werden konnten.[12] Neben der Diffusion

von Kohlenstoff durch das Partikel zur Röhre hin können in der Nähe der Röhren-Kappe auch Bindungen gespalten werden und neue C-Fragmente inseriert werden. Dies erfolgt besonders im Plasma, in dem eine häufige Kollision von C-Fragmenten mit den Röhren stattfindet.[5]

Das Röhrenwachstum wird beendet, indem die Metallpartikel durch Temperaturschwankungen in ein stabiles Carbid umgewandelt werden oder indem das Metallpartikel durch Kohlenstoff zugesetzt und eingekapselt wird. Die Einspeisung von Wasserdampf während des Wachstums bei der CCVD wirkt als Oxidationsmittel, das den amorphen Kohlenstoff um die Metallpartikel selektiv entfernt, die Röhren allerdings nicht angreift [24] und somit die Wachstumsphase und damit Länge der Röhren erhöht.

### 2.2.2 Nicht-katalytische, templatgestützte Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

Eine alternative Möglichkeit, Kohlenstoffnanoröhren herzustellen, ist die Verwendung eines formgebenden Materials. Hierbei wird eine poröse Form (sog. Templat) benutzt und von ihr ein Negativ-Abdruck erstellt, indem zunächst ein Material in die Poren eingebracht wird. Anschließend wird das Templat entfernt, um den Negativ-Abdruck freizulegen (Abb. 2.6). Die Templat-Methode [31, 32] bezeichnet ein sehr generelles Verfahren, bei dem ein poröses Ausgangsmaterial zur Erzeugung eines Negativ-Abdrucks verwendet wird, und eröffnet für viele Materialien die Möglichkeit, diese in Geometrien herzustellen, die über andere Synthesewege nicht oder nur schwer zugänglich sind. Liegt ein poröses Ausgangsmaterial mit zylindrischen Poren mit Durchmessern im Nanometerbereich vor, so können Nanoröhren oder Nanostäbe erhalten werden.

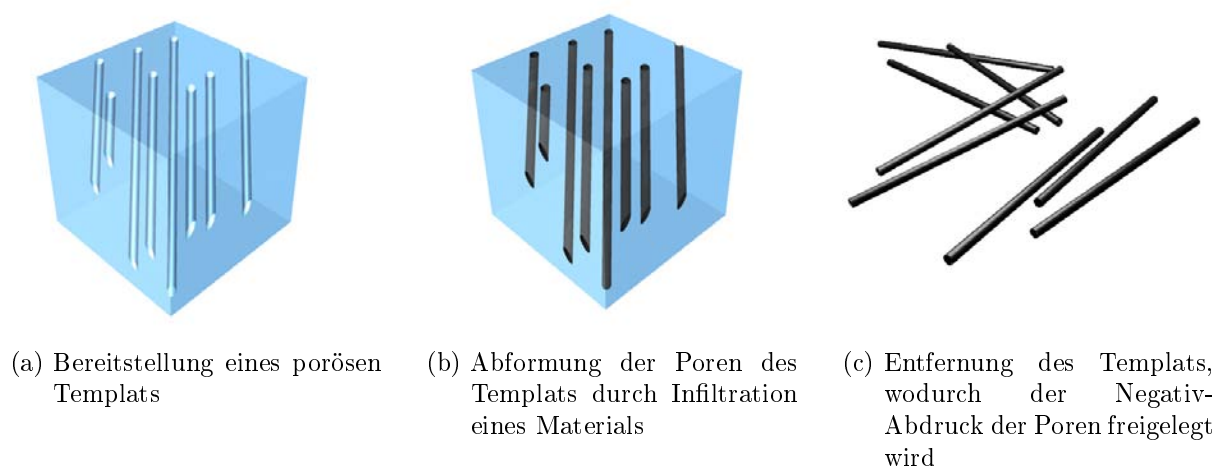


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung zur Erzeugung ein-dimensionaler Nanomaterialien mit Hilfe der Templat-Methode

Erste Untersuchungen zur Herstellung von Metallstäben (Indium, Zinn, Zink), deren

Durchmesser im Bereich von mehreren Nanometern lagen, sind von Possin bereits aus dem Jahre 1970 bekannt. Hierbei wurden Polycarbonat-Membranen verwendet und eine Abformung der Poren über eine elektrochemische Abscheidung aus den wässrigen Metallsulfat-Lösungen erreicht.[33]

Zur templatgestützten Abformung können natürliche oder synthetische poröse Materialien als Templat verwendet werden. Generell sind jedoch poröse Materialien mit definierter und einstellbarer Morphologie von Vorteil, da mit diesen auch die Struktur des erzeugten Abdrucks sehr gut definiert ist. Ein weiteres Kriterium für die Verwendung eines bestimmten Templats stellt die Verträglichkeit des Templatmaterials bei der Herstellung des Abdrucks dar. Besonders die bei der Herstellung des Abdrucks verwendeten Temperaturen und die chemische Verträglichkeit beider Materialien muss beachtet werden. Schließlich muss eine gute Entfernung des Templats gewährleistet werden, um den Abdruck freizulegen, was zumeist durch Ätzen oder Behandlung mit Lösungsmitteln bewerkstelligt werden kann. Kohlenstoff-Templates bieten zudem die Möglichkeit einer oxidativen Entfernung. Als Templates werden in der Literatur neben porösen Polymermembranen vor allem Zeolite [34], mesoporöses Siliciumdioxid [35], mesoporöser Kohlenstoff sowie poröses Aluminiumoxid [32, 36, 37] eingesetzt.

Auch das Arsenal an molekularen Vorläufer-Substanzen, aus denen der Negativ-Abdruck erstellt werden kann, ist groß. Diese müssen vor allem in der Lage sein, in ausreichendem Maße in die Hohlräume des Templats einzudringen und sollen nach anschließender Umwandlung in das Abformmaterial nur eine geringe Volumenschrumpfung mit sich bringen. Als Vorläufer-Substanzen bieten sich deshalb gasförmige, hochlösliche oder flüssige Vorläufer an.[38] Diese Materialien können zum Beispiel elektrochemisch oder aus der Gasphase abgeschieden werden oder, soweit es sich um Monomere von Polymeren handelt, in den Poren vernetzt werden. Neben Polymeren und Metallen konnten auch Halbleiter und Kohlenstoff als Stab- oder Röhrenmaterial mit Hilfe der Templatmethode erhalten werden.[32] Kohlenstoffröhren sind dabei über chemische Gasphasenabscheidungen aus Kohlenwasserstoffen aber auch über polymere Vorläufer mit anschließender Pyrolyse/Carbonisierung zugänglich.[36, 39]

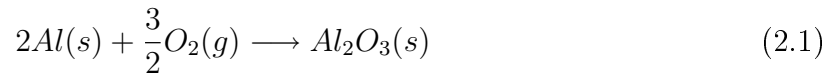
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Templat-Methode unter Verwendung von porösem Aluminiumoxid als Templat eingesetzt, bei dem Kohlenstoff mit Hilfe einer chemischen Gasphasenabscheidung aus Propylen als molekularem Vorläufer im Templat abgeschieden wurde. Das poröse Aluminiumoxid wird im folgenden Kapitel näher betrachtet.

### 2.2.2.1 Poröses Aluminiumoxid als Templat

Das Füllen von porösem Material, zum Beispiel von porösem Aluminiumoxid, geht auf ein Patent von Asada [40] im Jahre 1963 zurück, und diente dem Zweck, verschiedene Farbgebungseigenschaften im Aluminiumoxid erzielen zu können.

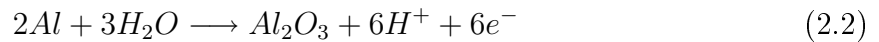
Poröses Aluminiumoxid ist als Material mit ein-dimensionalen Porenkanälen bekannt, die eine sehr enge Durchmesser-Verteilung im Nanometerbereich (10-200 nm) besitzen können, und ist somit als Templat-Material geeignet, um Nanostäbe oder Nanoröhren herzustellen.

Aluminium bildet bereits spontan an Luft eine Aluminiumoxidschicht nach folgender Reaktionsgleichung aus:

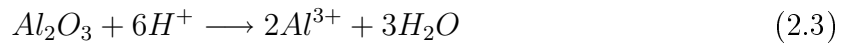


Das Aufwachsen einer porösen Aluminiumoxidschicht auf Aluminium für die Ausbildung von Schutz- und Dekorationsschichten und für den Einsatz als Templat-Material erfolgt dagegen durch elektrochemische Verfahren in saurer, wässriger Lösung.

Die Ausbildung der Oxidschicht an der Aluminiumanode folgt der Reaktionsgleichung:



Daneben findet ein örtliches Auflösen des Aluminiumoxids durch Protonen statt, unterstützt vom angelegten elektrischen Feld [41]:



Das gelöste Aluminium kann hierdurch in der Elektrolytlösung detektiert werden und beträchtliche Mengen der ursprünglich eingesetzten Aluminiumelektrode betragen (z.B. 30 Gew.-%). [42])

Gleichzeitig werden an der Kathode Protonen zu Wasserstoff reduziert:



Die Ausbildung der Aluminiumoxidschicht hängt im Wesentlichen vom Transport der Ionen innerhalb und an der Aluminiumoxidschicht ab (Abb. 2.7) und kann in saurem Milieu in einer porösen Oxidschicht resultieren, bei der die Anordnung und Form der Poren über die Anodisierungsspannung, die Temperatur und die Art und Konzentration des Elektrolyten beeinflusst werden. In neutralen oder basischen Lösungen bildet sich dagegen lediglich eine flache, nicht-poröse Aluminiumoxidschicht. Generell wird beim Wachstum der porösen Aluminiumoxidschicht davon ausgegangen, dass sich ein Gleichgewicht zwischen dem Auflösen der Oxidschicht an der Oxid/Elektrolyt-Grenzschicht und der Bildung von Aluminiumoxid an der Aluminium/Aluminiumoxid-Grenzschicht einstellt. Während die

Bildung der Oxidschicht durch die Migration von  $O^{2-}/OH^{-}$ -Ionen aus dem Elektrolyt durch die Oxidschicht hindurch erfolgt, findet ein Auflösen der Oxidschicht durch die Migration von  $Al^{3+}$ -Ionen durch die Oxidschicht in den Elektrolyten statt und führt so zur Ausbildung einer porösen Struktur.[41, 42, 43]

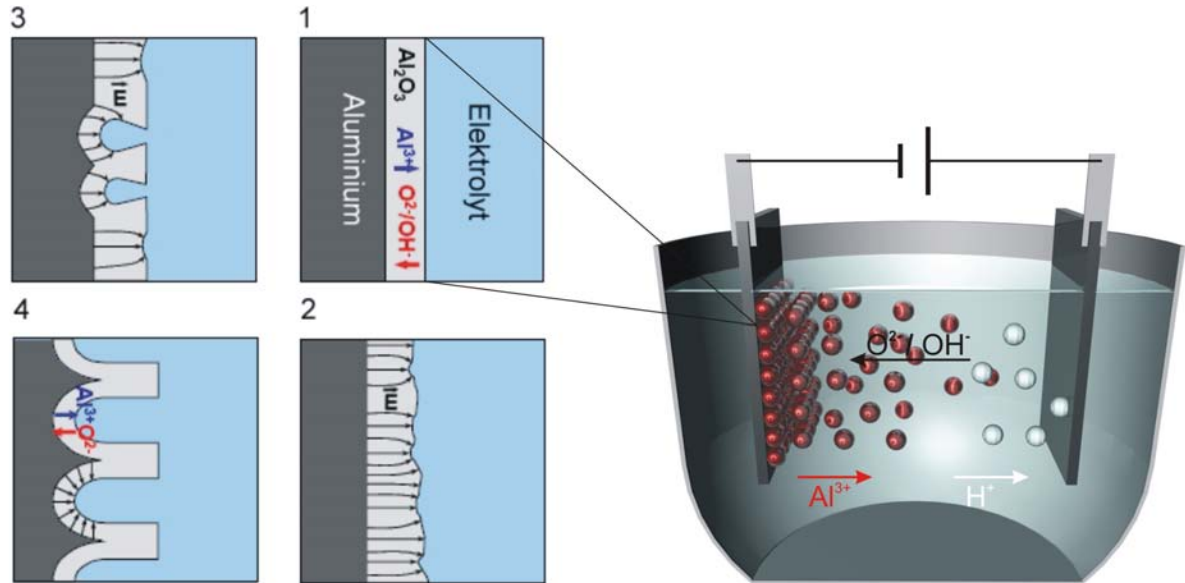


Abbildung 2.7: Elektrochemische Herstellung von porösem Aluminiumoxid. Eine Aluminiumanode und eine Gegenelektrode werden in eine saure Elektrolytlösung gebracht und ein konstanter Stromfluss eingestellt. 1)-4) Porennukleation auf der Aluminiumoberfläche (vgl. [44]): 1) Ausbildung einer Barrierschicht. 2) Die Oberfläche weist zahlreiche unregelmäßige Vertiefungen auf. 3) Vergrößerung der Porendurchmesser und Abnahme der Porendichte bei zunehmender Anodisierungszeit. 4) Ausbildung einer regelmäßig geordneten und porösen Oxidschicht.

Die hierbei entstehenden Poren wachsen senkrecht zur Elektrodenoberfläche und liegen flüssigkeitsseitig geöffnet vor. Am unteren Ende der Poren bildet sich dagegen eine Zwischenphase aus Aluminiumoxid (sog. Barrierschicht) zwischen Poren und Aluminiumelektrode aus. In Abhängigkeit von den Anodisierungs-Bedingungen kann eine Selbstorganisation der Poren zu einer hexagonalen Anordnung erfolgen [45], bei der die Porenquerschnitte eine kreisförmige Geometrie aufweisen. Dies bezeichnet man als Regime der Selbstorganisation. Unter diesen Bedingungen kann stets eine Porosität von 10 % beobachtet werden. Die hexagonale Ordnung erstreckt sich allerdings meistens nur über Domänen in der Größenordnung weniger  $\mu m^2$ . Bei nicht-geordnetem Porenwachstum kann dagegen eine erhöhte oder erniedrigte Porosität sowie Poren mit polygonaler Geometrie verzeichnet werden.[46]

Die Aluminiumoxidschicht wächst abhängig von den Anodisierungsbedingungen mit Geschwindigkeiten von etwa  $0,1 \mu m$  je Minute [47] und kann Schichtdicken bis etwa  $300 \mu m$



erreichen.[43, 48] Bei sehr langen Anodisierungszeiten kann die geordnete Porenausbildung jedoch nicht mehr beibehalten werden, da es zu Diffusionslimitierungen der am Porenwachstum beteiligten Ionen im Elektrolyten zwischen Poreneingang und Porengrund kommen kann.[46]

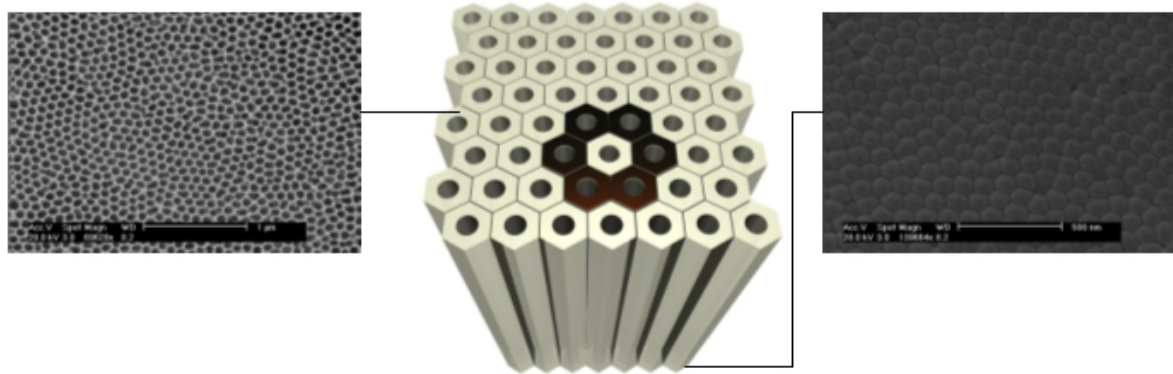


Abbildung 2.8: Poröses Aluminiumoxid. Mitte: Schematische Darstellung der hexagonalen Porenanordnung. Links: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme der Seite, die dem Elektrolyt zugewandt ist. Diese besitzt geöffnete Poren. Rechts: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme der Seite, die der Elektrode zugewandt ist. Diese wird durch eine geschlossene Barrierschicht aus Aluminiumoxid begrenzt.

Aus Untersuchungen ist bekannt, dass der Zwischenabstand der Poren linear proportional zur angelegten Anodisierungsspannung ist und der Porendurchmesser stark vom verwendeten Elektrolyten, der Temperatur und dem pH-Wert abhängt.[37, 46] Für die Erzeugung geordneter Poren in Aluminiumoxid hat sich besonders der Einsatz von Schwefelsäure (1,7 Gew.%, 25 V) [46], Oxalsäure (3 Gew.%, 40 V) [42] und Phosphorsäure (1 Gew.%, 195 V) [46] als Elektrolyt bewährt. Allerdings konnten im Regime der Selbstorganisation bisher nur diskrete Porendurchmesser realisiert werden.

Nach Beendigung der Anodisierung kann die Aluminiumoxidschicht schließlich vom Aluminium getrennt werden. Hierzu wird die Spannung umgekehrt, sodass der dann an der Elektrode erzeugte Wasserstoff ein Ablösen der Oxidschicht bewirkt. Die Oxidschicht wird so mit einseitiger Öffnung erhalten, während die Barrierschicht auf der Seite verbleibt, die der Elektrode zugewandt war.

Das so erhaltene Aluminiumoxid ist aus verschiedene polymorphen Strukturen und Hydraten zusammengesetzt. Besonders der orthorombische Boehmit ( $\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) sowie der monokline Gibbsit ( $\alpha - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) sind stark vertreten. Zudem können bei der Bildung der anodischen Aluminiumoxidschicht Ionen aus der Elektrolytlösung in die erzeugte Oxidschicht eingelagert werden. Die poröse Aluminiumoxidschicht ist somit sowohl bezüglich der vorhandenen Phasen als auch bezüglich der chemischen Zusammensetzung von heterogener Natur.[44]

Poröses Aluminiumoxid besitzt somit eine gute Eignung als Templat-Material, da die Poren sowohl in ihrem Durchmesser als auch in ihrer Form sowie in der Porendichte über die chemischen und elektrochemischen Parameter variiert werden können. Die Poren können parallel angeordnet werden und zeichnen sich durch eine enge Porendurchmesserverteilung aus. Daneben kann die Länge der Poren durch die Anodisierungszeit eingestellt werden. Die laterale Ausdehnung der Oxidschicht ist durch die Verwendung größerer Aluminiumelektroden nahezu unbegrenzt.

### 2.2.2.2 Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Templatisierung

Die Bereitstellung von porösen Aluminiumoxid-Templaten zur Erstellung von Kohlenstoff-Repliken ist der Literatur bekannt. Durch die zylindrischen Poren des Templates resultieren nach Erstellung einer Negativ-Replik Röhren oder Stäbe. Erste Arbeiten zum Ziel der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren über dieses Templat gehen auf das Jahr 1995 [49, 36] zurück, wobei die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren zum einen über CVD-Methoden (z.B. aus Propylen) [49] als auch unter Verwendung von polymeren Kohlenstoffvorläufern (z.B. Infiltration mit Polyacrylnitril) [36] mit anschließender Pyrolyse beschrieben wird. Weitere Arbeiten zeigten sowohl die Möglichkeiten der Verwendung katalysierter [50, 51, 52, 53, 54] als auch nicht-katalysierter [53, 55] Wachstumsbedingungen durch Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff in Aluminiumoxid-Templaten mit unterschiedlichen Kohlenstoffquellen.

Eine generelle Schwierigkeit bei der Templatmethode stellt häufig die Befreiung des Stab- und Röhrenmaterials vom Templat dar, bei der der Negativ-Abdruck in einzelne Stäbe oder Röhren zerfällt. Entweder wird das erzeugte Material im Templat belassen und somit eine Komposit-Struktur erzeugt oder das Templat nur partiell entfernt.[53, 52, 54, 39] Moskovits et al. [54] stellten dazu Nickel-katalysierte Kohlenstoffnanoröhren in Aluminiumoxid unter Verwendung von Kohlenmonoxid und Acetylen als Vorläufer her. Das Templat wurde anschließend mit Hilfe einer Mischung von Chromsäure und Phosphorsäure wenige Nanometer von oben abgetragen, sodass das Röhrenmaterial aus dem ursprünglichen Templat angeordnet herausstand. Wurde das Aluminiumoxid-Templat nach der Erzeugung der Kohlenstoff-Negativreplik vollständig durch Ätzen entfernt, konnten bisher nur pulverartige Anhäufungen [49, 56] von losen Röhren oder Stäben oder Aggregate mit Dimensionen von nur wenigen Mikrometern [36] erhalten werden.

Daneben sind verschiedene Ansätze bekannt, bei denen zur besseren Handhabung der Kohlenstoff-Röhren zunächst Aluminium auf ein Substrat (Silicium-Wafer) aufgedampft wird und dieses anschließend einer Anodisierung unterworfen wird, um poröses Aluminiumoxid zu erzeugen. Anschließend wird die Negativ-Replik in den Poren des Aluminiumoxids erstellt.[51, 50, 52] Hierdurch konnte zwar ein Verbleiben der Röhren auf dem Silicium und damit eine bessere Handhabbarkeit erreicht werden, generell besteht jedoch die Problematik, dass durch die Anodisierung eine Barrierschicht zwischen Röhren und

Wafer erzeugt wird, die bei nicht vollständigem Entfernen des Aluminiumoxids stets eine Barriere darstellt [51] oder bei vollständigem Entfernen des Aluminiumoxids in der Ausbildung von Rissen zwischen Röhren und Wafer resultiert [50] und somit die Kontaktfläche minimiert.

## 2.3 Eigenschaften der Röhren mit Bezug auf ihre Einsatzmöglichkeiten

Nach zunächst nur theoretischen Berechnungen zur Bestimmung von Stoffparametern von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren konnten diese auch experimentell bestätigt werden, gefolgt von der Betrachtung mehrwandiger Röhren. Durch die Schwierigkeit, Experimente an einzelnen Röhren durchzuführen, schwanken die erhaltenen Messwerte in einem gewissen Bereich allein durch Unterschiede in der Einspannung, der Kontaktierung und der Art der gewählten Messmethoden, aber auch aufgrund intrinsischer Unterschiede im Röhrenmaterial, da es schwierig ist, den Charakter der Röhren bezüglich Helizität, Grad an Defekten etc. zu bestimmen. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren besitzen gegenüber einwandigen Röhren vergleichbare Eigenschaften, allerdings ist deren Interpretation aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Röhrenwänden und aufgrund von vorliegenden Defekten zusätzlich erschwert.

Während bei der Bogenentladung und Laserablation nahezu defektfreie Röhren erzeugt werden können, nimmt die Anzahl der Defekte der Kohlenstoffröhren bei Herstellungsrouten mit niedrigeren Temperaturen wie bei der katalytischen chemischen Gasphasenabscheidung und bei der Templat-Methode verstärkt zu. Defekte spielen grundsätzlich eine besondere Rolle bei der Beurteilung von Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren. Zum einen beschränken diese den Einsatz der Röhren durch eine Verschlechterung mechanischer und elektronischer Effekte, andererseits vermögen diese aber auch das Spektrum der Anwendungen für CNTs zu erweitern. Defekte können dazu verwendet werden, die Eigenschaften des Materials zu verändern, und sind hauptsächlich erwünscht, um Funktionalitäten an den Röhren anzubringen, da perfekt graphitisierte Kohlenstoffnanoröhren beispielsweise nicht unmittelbar funktionalisierbar sind. Häufig müssen dann zunächst Defekte durch zusätzliche Säure- oder Plasmabehandlung eingeführt werden, gefolgt von einer Funktionalisierung. Die Funktionalisierungen können die Eigenschaften des Röhrenmaterials für Anwendungen im Sensorbereich [57, 58, 59], aber auch im Bereich von Nanokompositen verbessern, indem die Interphase zwischen Nanoröhren und Matrix durch chemische Bindungen optimiert werden kann.[60]

### **Mechanische Eigenschaften:**

Kohlenstoffnanoröhren besitzen generell eine hohe Flexibilität, die es ermöglicht, die Röhren um mehr als  $90^\circ$  zu verbiegen, ohne dass sie brechen. Als Anwendungen des außergewöhnlichen mechanischen Verhaltens sind besonders Verstärkungen von Materialien wie CNT/Metall- oder CNT/Keramik-Komposite von Interesse, bei denen die bisher verwendeten Kohlenstoff- oder Glasfasern durch Kohlenstoffnanoröhren ersetzt werden konnten. Die mechanischen Eigenschaften der Röhren können mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie beleuchtet werden. Vor allem der Elastizitäts-Modul stellt eine charakteristische Materialgröße dar, die im Hinblick auf strukturelle Anwendungen betrachtet werden muss. Während für Kohlenstoffnanoröhren, die über eine Bogenentladung hergestellt wurden, Werte des Elastizitäts-Moduls um 1 TPa ermittelt werden konnten [61], zeigen mehrwandige Röhren mit einer erhöhten Anzahl von Defekten Moduli von etwa 10 bis 50 GPa.[62] Weiterhin konnten durch eine Erhöhung von Defekten, die mit Hilfe von Elektronenbestrahlung erzeugt werden kann, Fehlstellen im Material erzeugt werden, die mit einem Abfallen der mechanischen Eigenschaften einherging. Die Fehlstellen resultierten in Form einer Zwischengitterbelegung von Atomen zwischen den Basalebenen des Graphits und erhöhten somit den Netzebenenabstand durch Einführung von Stapelfehlern.[61] Die Anzahl der Defekte kann somit für eine gezielte Einstellung der Steifigkeit des Materials genutzt werden.

Durch Temperaturbehandlung oberhalb von  $2000^\circ\text{C}$  kann die Zahl der Oberflächendefekte vermindert [63] werden sowie weiterhin ein hoher Grad der Graphitierung innerhalb der Röhrenwand [64] erreicht werden. Die Röhren zeichnen sich dann durch durchgängige, parallelverlaufende Graphitlagen parallel zur Röhrenachse aus, deren Ausdehnung in transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist. Die Kristallinität von Röhren aus der Templat-Methode, die nach einer Temperaturbehandlung bei  $2400^\circ\text{C}$  erreicht werden kann, entspricht dann der von Röhren, die über eine Bogenentladung hergestellt werden.[64]

### **Elektrische Eigenschaften:**

Die gute Leitfähigkeit von Graphit wird ebenfalls in den Kohlenstoffnanoröhren wiedergefunden. Die besonderen elektronischen Eigenschaften der CNTs sind durch die Fähigkeit gegeben, sowohl halbleitenden als auch leitenden Charakter in Abhängigkeit von geometrischen Faktoren, i.e. dem Durchmesser und der Chiralität, auszubilden. Außerdem bestätigten Experimente, dass die Röhren gute Leiter mit einer langen mittleren freien Weglänge der Elektronen sind und ein quasi-ballistischer Transport der Elektronen stattfinden kann. Für einzelne, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit 100 nm Außendurchmesser, 50 nm Innendurchmesser und einer Länge von etwa  $20\text{ }\mu\text{m}$  wurden Widerstände im Bereich von  $35\text{ }\Omega$  bei einer Spannung von  $\pm 0,2\text{ V}$  gemessen.[65, 66] Hier spielen ebenfalls

Art und Anzahl der Defekte eine entscheidende Rolle, da mit deren Zunahme die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch Streuung am Gitter erniedrigt wird. Elektronische Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhren werden vor allem in Form von Zwischenverbindungen für Computer-Prozessoren diskutiert, da bereits jetzt deren Effizienz durch die Kupfer-basierte Verkabelung limitiert wird. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind der Aufbau von Feld-Effekt-Transistoren mit Hilfe von CNTs oder ihr Einsatz als Feldemitter aufgrund des hohen Aspektverhältnisses.[67]

### **Thermische Eigenschaften:**

Neben den ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften zeichnen sich Kohlenstoffnanoröhren durch eine hohe thermische Leitfähigkeit aus, die sogar diejenige guter thermischer Leiter wie Diamant übertrifft. Mögliche Einsatzgebiete werden zum Beispiel für die Chip-technologie diskutiert. Bedingt durch die stetige Miniaturisierung von Bauteilen werden die leistungstragenden Querschnitte immer kleiner. Dies hat zur Folge, dass die eingesetzten Materialien enorm beansprucht werden und etablierte Werkstoffe diesen Beanspruchungen zum Teil nicht mehr gewachsen sind. Kohlenstoffnanoröhren können deshalb als thermisch leitfähige Funktionsschicht auf üblichen Strukturen der Mikrosystemtechnik zur Wärmeabfuhr verwendet werden.[68] Für einzelne, mehrwandige Röhren konnten experimentell Wärmeleitfähigkeiten von 3000 W/mK [69] bei Raumtemperatur in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen ermittelt werden. Allerdings wurden wesentlich niedrigere Werte bei Agglomeraten von ein- und mehrwandigen Röhren von etwa 200 W/mK festgestellt.[70, 71]

### **Oberflächenbezogene Eigenschaften:**

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt im Hinblick auf den Einsatz von Kohlenstoffröhren besteht in der Möglichkeit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch deren Verwendung, weshalb sich diese zur Dispersion von Katalysatorpartikeln als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen oder aber in anderen Gebieten der Katalyse eignen. Daneben wird auch deren Einsatz zur Wasserstoff-Speicherung aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Röhren diskutiert. Für einwandige Röhren konnte eine Wasserstoffaufnahme von 4,2 Gew.% bezogen auf das Röhrenmaterial bei Raumtemperaturen und Umgebungsdruck gezeigt werden.[72] Bei Verwendung höherer Temperaturen konnte für mehrwandige, dotierte Röhren bereits eine Aufnahme von bis zu 20 Gew.% bei Umgebungsdruck realisiert werden.[73]

Alle genannten Eigenschaften werden vom extrem niedrigen Gewicht und einer hohen chemischen Stabilität der Kohlenstoffnanoröhren begleitet und machen diese deshalb zu vielversprechenden Kandidaten in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten.

# 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe einer chemischen Gasphasenabscheidung von Kohlenstoff mittels porösem Aluminiumoxid als formgebende Struktur (Templat) erzielt. Zunächst wird der Prozess der chemischen Gasphasenabscheidung im Detail erläutert und dann auf die Gasphasenabscheidung von Kohlenstoffen im Speziellen eingegangen. Anschließend wird sowohl die in der Arbeit verwendete Anlage als auch die Abscheidungsbedingungen näher beschrieben.

## 3.1 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) ist ein Verfahren der Oberflächen- und Beschichtungstechnik, bei der aus gasförmigen Vorläuferverbindungen Abscheidungen von Feststoffschichten auf einem Substrat erzielt werden können. Dabei ist es möglich, hochreine Materialien zu erhalten, wobei die Schichtdicke der abgeschiedenen Materialien gut kontrollierbar ist. Das Verfahren findet industriell vor allem Einsatz bei der Erzeugung dünner Filme und Schichten für die Halbleiterindustrie ( $Si$ ,  $Ge$ ,  $Si_{1-x}Ge_x$ ), für die Optoelektronik, zur Erzeugung von Dielektrika ( $SiO_2$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ) oder für die Herstellung von Keramiken ( $SiC$ ,  $TiN$ ) als tribologische Schichten, zum Korrosionsschutz oder als Diffusionsbarrieren. Weiterhin lassen sich mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung metallische Filme ( $W$ ,  $Mo$ ,  $Al$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Pt$ ) erzeugen.[74] Die chemische Gasphasenabscheidung ist besonders von Vorteil, wenn Filme mit kontrollierbarer Stöchiometrie und gleichmäßige Schichten abgeschieden werden sollen, selbst auf ungleichmäßig geformten Oberflächen. Gegenüber anderen Beschichtungsverfahren zeichnen sich CVD-Verfahren [74, 75] durch folgende Merkmale aus:

- niedrige Prozesskosten für konventionelle CVD Verfahren
- Verwendung verschiedenster Vorläufer möglich
- gute Einstellbarkeit der Abscheideraten
- Möglichkeit, dichte und sehr reine Materialien herzustellen

- Beschichtung komplex geformter Substrate

Trotz der Diversität von CVD-Verfahren sind verschiedene Teilschritte und konkurrierende Reaktionen für einen CVD-Prozess typisch, die die Abscheidung des Feststoffs im Wesentlichen beeinflussen:

Zunächst werden Vorläuferverbindungen durch konvektiven Transport in die Nähe eines Substrates geführt. Die Vorläuferverbindungen werden zersetzt und adsorbieren nach einer Diffusion durch die Gas-Feststoff-Grenzschicht als Feststoff unter Bildung von Nebenprodukten auf der Oberfläche. Da die meisten CVD-Prozesse endotherme Reaktionen darstellen, ist eine erhöhte Temperatur der Substratoberfläche erforderlich, um dort Schichten abzuscheiden. Nach Oberflächenreaktionen, bei denen Zwischen- und Reaktionsprodukte beteiligt sein können, findet eine Oberflächendiffusion zur Bildung von Wachstumskeimen statt (heterogene Keimbildung). Weitere Schritte beinhalten die Desorption sowie einen Abtransport der Reaktionsprodukte durch die Grenzschicht. Diese werden dann mit dem Trägergas aus dem Reaktionsraum geführt (Abb. 3.1).[74, 76]



Abbildung 3.1: Gasphasen- und Oberflächenreaktionen bei der CVD

Bereits in der Gasphase vor der eigentlichen Abscheidung auf dem Substrat können Reaktionen aufgrund der erhöhten Temperaturen stattfinden. Diese Gasphasenreaktionen können bei Verwendung von höheren Drücken im Prozess dominieren, sodass es auch möglich ist, Pulver mit Hilfe der CVD zu erzeugen (homogene Keimbildung). Derartige Gasphasenprozesse werden großtechnisch zur Massenproduktion von Feinstpulvern eingesetzt. Zur Beschichtung von Oberflächen wird dagegen üblicherweise bei verminderterem Druck gearbeitet, um konkurrierende Reaktionen in der Gasphase gering zu halten. Werden höhere Drücke bis hin zum Atmosphärendruck verwendet, erfolgt häufig die zusätzliche Einspeisung nicht-reaktiver Trägergase in den Reaktionsraum, um die Präkursorrendichte niedrig zu halten und somit die homogenen Keimbildungen zu minimieren.[76]

Bei der Verwendung poröser Substrate wird von chemischer Gasphaseninfiltration (Chemical Vapor Infiltration, CVI) gesprochen, bei der die gasförmigen Vorläuferverbindungen

in den porösen Körper eindringen und seine innere Oberfläche beschichten. Hierbei muss neben der Diffusion durch die Grenzschicht in Abhängigkeit des Porendurchmessers die Diffusion in die Poren berücksichtigt werden sowie die dort veränderten Abscheidungsbedingungen.

#### 3.1.1 Abscheidung von Kohlenstoff-Schichten aus der Gasphase

Die Abscheidung von Kohlenstoffen aus der Gasphase ist vor allem für die Herstellung Kohlenstofffaser-verstärkter Keramiken und Kohlenstofffaser-verstärkter Kohlenstoffe von Bedeutung. Diese findet üblicherweise ausgehend von Alkanen (Methan oder Propan) statt, aber auch nichtgesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylen oder Propylen) und aromatische Verbindungen (Benzol und Derivate) kommen zum Einsatz. Aus diesen Kohlenwasserstoffverbindungen werden unter Pyrolysebedingungen und Carbonisierungsschritten dann sogenannte Pyrokohlenstoffe erhalten. Durch Variation der experimentellen Bedingungen können Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden. Bei der Abscheidung von Pyrokohlenstoffen ist eine Vielzahl unterschiedlicher Mikrostrukturen bekannt, die durch die Wahl der Parameter in weiten Bereichen beeinflusst werden können. Die verschiedenen Formen von kristallinen und nicht-kristallinen Kohlenstoffen hängen besonders mit der Art der gewählten Vorläufer und der Route, mit denen diese erzeugt werden, zusammen.[77]

Bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen laufen zahlreiche chemische Reaktionen ab, deren Verständnis für die Abscheidung von Kohlenstoffen aus der Gasphase essenziell ist. Sowohl homogene Gasphasenreaktionen als auch heterogene Reaktionen an der Gas-Feststoff-Grenzschicht spielen eine entscheidende Rolle.

In der Gasphase finden während des Synthese-Prozesses vor allem Dehydrierungen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen statt, aber auch das Aufbrechen von C-C-Bindungen bei höheren nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen. Hierbei liegen radikalische Spezies als Intermediate vor, die in einem Zeitbereich von etwa 0,01 Sekunden stabil sind.[77] Neben der Abstraktion von Wasserstoff erfolgt die Rekombination der reaktiven Spezies zu ungesättigten Verbindungen wie Ethylen und Acetylen, aber auch zu  $C_3$  und  $C_4$ -Spezies sowie die  $C_2H_2$ -Addition. Auch aromatische und polyzyklische aromatische Verbindungen wie Biphenyl und Naphthalin werden hierdurch bei längeren Verweilzeiten gebildet. Die Entstehung von polyzyklischen Aromaten muss allerdings vermieden werden, da diese eine Tendenz zur Ausbildung von Agglomeraten in der Gasphase besitzen und sich diese Agglomerate dann auf der Oberfläche ablagern können.[77, 78]

Die Schritte, bei denen sich der Pyrokohlenstoff auf der Oberfläche ausbildet, stellen die heterogenen Oberflächenreaktionen in Form der Nukleation und des Wachstums des Kohlenstoffs auf dem Substrat dar.

Eine schematische Darstellung der Pyrokohlenstoffabscheidung zeigt Abbildung 3.2,



### 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

die sowohl die homogenen als auch heterogenen Reaktionen beinhaltet.

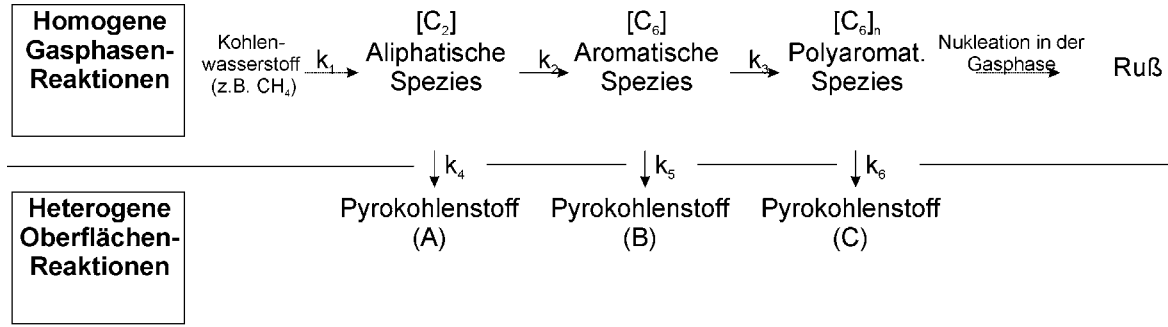
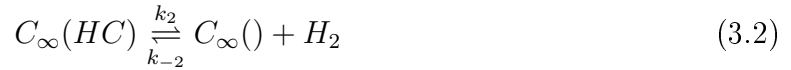


Abbildung 3.2: Vereinfachte schematische Darstellung der Pyrokohlenstoff-Abscheidung. Homogene und heterogene Reaktionen konkurrieren und beeinflussen sich gegenseitig. (Vgl. [77])

Es kann davon ausgegangen werden, dass der Pyrokohlenstoff durch Adsorption von Kohlenwasserstoffspezies aus der Gasphase wächst. Oberflächenreaktionen unter Ausbildung von Ringen von adsorbierten Kohlenwasserstoffen laufen sehr schnell ab verglichen mit den Adsorptions- und Desorptionsreaktionen.[79]

Benzinger und Hüttinger [80] schlagen ein vereinfachtes Reaktionsschema vor, das die heterogenen Reaktionen bei der Kohlenstoffabscheidung beschreibt:



$C_{\infty}()$  bezeichnet dabei ein freies aktives Zentrum und  $HC$  einen Kohlenwasserstoff. Die Rate der Abscheidung kann negativ sein, sobald hohe Partialdrücke des Wasserstoffs im Vergleich zum Kohlenwasserstoff vorliegen. Gleichzeitig kann auch die Desorption der Kohlenwasserstoffspezies vom Substrat weg stattfinden, sodass eine Überführung des Pyrokohlenstoffs in die Gasphase erfolgen kann. Für eine genauere Beschreibung und Modellierung der Abläufe während der Pyrokohlenstoff-Abscheidung muss ein Reaktionsnetzwerk von über 800 Reaktionen [81] betrachtet werden, die gleichzeitig und reversibel ablaufen können. Für einen reduzierten Satz an Reaktionen sind in den meisten Fällen immer noch mehr als 30 Reaktionen maßgebend.[81, 82] Wasserstoff besitzt generell einen starken Einfluss als Reaktant bei der Erzeugung von Pyrokohlenstoffen. Er kann sowohl die homogenen Pyrolysereaktionen in der Gasphase unterdrücken als auch die heterogenen Reaktionen hin zum Kohlenstoff auf der Substratoberfläche beeinflussen, da er sich in Form von  $C(H_2)$  und  $C(H)$  anlagern und so aktive Zentren blockieren kann. Während der  $C(H_2)$ -Komplex bereits oberhalb von 600 °C zersetzt wird, ist der  $C(H)$ -Komplex sehr stabil. Untersuchungen zeigten, dass eine nennenswerte Desorption des Wasserstoffs

dann erst oberhalb von 1000 °C auftritt und somit von einem signifikanten Einfluss auf die Pyrokohlenstoffabscheidung auszugehen ist.[80]

Bei der Ausbildung von Pyrokohlenstoffschichten wird Benzol sowohl als wichtigstes Zwischenprodukt in der Gasphase als auch als Hauptvorläufer für die Pyrokohlenstoffherstellung auf der Oberfläche angesehen. Von Benzol ist bekannt, dass sich dieses direkt durch Dehydrierung als  $C_6$ -Fragment abscheiden kann und eine Ausbildung von Graphenschichten ohne Defekte theoretisch möglich ist.[83] Auch die Bildung von Pyrokohlenstoff aus  $C_2$ -Verbindungen wird in der Literatur beschrieben und findet im Vergleich zu Benzol bei verminderten Abscheideraten [80] und über eine komplexe Pyrolysekinetik in einer Serie von konsekutiven und parallelen Reaktionen statt.[78] Untersuchungen [84] zeigen eine erhöhte Neigung zur Abscheidung von kurzen Pyrokohlenstoffvorläufern an Defektstellen bei geringen Verweilzeiten, während auf planaren Oberflächen vermehrt größere Spezies wie aromatische und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Verweilzeiten physisorbieren oder kondensieren.

Bei den Oberflächenreaktionen selbst werden ähnliche Reaktionen wie bei der Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Gasphase vermutet, die hauptsächlich auf der Abstraktion von Wasserstoff und der  $C_2$ - und Aryladdition beruhen und zur Ausbildung planarer, vollständig kondensierter aromatischer Strukturen führen können. Ausbildungen von 5- oder 7-Ringen sowie einzelne Defekte innerhalb kondensierter Systeme besitzen hierbei einen weitreichenden Einfluss auf die Struktur des wachsenden Pyrokohlenstoffs und können zu einer Krümmung von Graphen oder zu einer Bildung von Strukturen in Form von Helicen führen.[85]

Bei der Verwendung poröser Substrate liegt ein erhöhtes Oberfläche-Volumen-Verhältnis vor, bei dem die Dichte an aktiven Zentren erhöht ist.[86] Dadurch werden im Vergleich zu planaren Oberflächen besondere Reaktionsbedingungen realisiert und es muss durch das erhöhte Oberfläche-Volumen-Verhältnis von einem Einfluss auf die Chemie und Kinetik der Abscheidungsreaktionen ausgegangen werden und somit von einer veränderten Struktur des abgeschiedenen Kohlenstoffs. Durch die kontinuierliche Infiltration und Abscheidung in den Poren und der damit verbundenen Verringerung des Oberfläche-Volumen-Verhältnisses müssen außerdem ständige Veränderungen der Abscheidungsbedingungen berücksichtigt werden.[87] In der Literatur [88] konnte bei der Verwendung poröser Körper eine niedrigere Abscheidungsrate bei erhöhten Oberflächen verzeichnet werden sowie eine geringere Tendenz zur Ausbildung von Benzol. Experimentell wurden eher kürzere Kohlenwasserstoffspezies bei sonst gleichen CVD-Bedingungen bei der Durchströmung poröser Körper detektiert und weniger größere Kohlenstoffspezies wie Benzol oder polyzyklische Aromaten. Durch die erhöhte Oberfläche stehen mehr Möglichkeiten zur Chemisorption zur Verfügung, sodass weniger Reaktionen in der Gasphase zur Ausbildung größerer Kohlenstoffspezies ablaufen. Die Rate der Pyrokohlenstoffabscheidung hängt somit stark mit der Gasphasenzusammensetzung zusammen und diese wiederum mit der

zur Verfügung stehenden Oberfläche.

Insgesamt muss bei der Ausbildung einer Pyrokohlenstoffschicht von einem komplexen Zusammenspiel der Gasphasen- und Oberflächenreaktionen und hierbei auch von einem Einfluss des Substrates vor einem physikalischen und chemischen Hintergrund ausgegangen werden [77], insbesondere bei der Verwendung poröser Substrate.

#### 3.1.2 Klassifizierung von Pyrokohlenstoffen

Die Infiltration und Abscheidung von Pyrokohlenstoffen und damit die Mikrostruktur des Kohlenstoffs hängen entscheidend von den Prozess-Parametern ab, darunter vor allem von der Art des verwendeten CVD-Reaktors und den gewählten Betriebsbedingungen, von der Wahl des Kohlenstoffvorläufers sowie von der Art des Substrats, sodass eine Charakterisierung und Beschreibung der Mikrostrukturen von pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffen notwendig ist.

Lieberman und Pierson [89] schlugen aufgrund von Unterschieden bei der Betrachtung von Pyrokohlenstoff-Proben eine erste Einteilung in drei Mikrostrukturtypen bei der niedrig-Temperatur CVD von Kohlenstoff ( $<1500\text{ °C}$ ) vor, die aus unterschiedlichen Wachstumsbedingungen resultieren.

Diese sind:

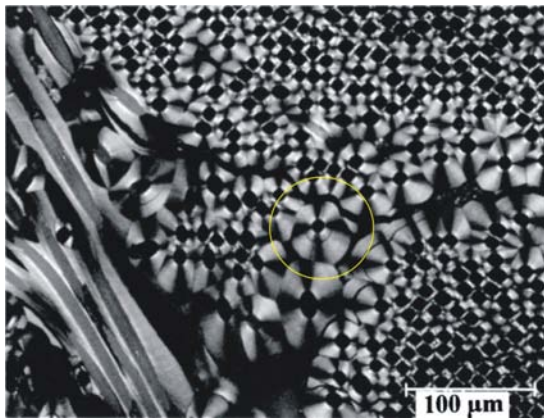
- weicher laminarer Kohlenstoff (SL)
- rauher laminarer Kohlenstoff (RL)
- isotroper Kohlenstoff (ISO)

SL-Kohlenstoffe sind bei rein optischer Betrachtung matt schwarz. RL-Kohlenstoffe zeichnen sich dagegen durch ein silbrig glänzendes Erscheinungsbild aus. Isotroper Kohlenstoff liegt optisch zwischen den beiden genannten und kann häufig nur schwer vom SL-Strukturtyp unterschieden werden. Die Unterschiede der einzelnen Mikrostrukturen konnten mit physikalischen Unterschieden in Verbindung gebracht werden (Abb. 3.4). RL weist von den genannten Varianten die günstigen elektronischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften auf und eignet sich am besten für Anwendungen im Kompositbereich. Auch zeigt er als einzige Mikrostruktur eine gute Graphitisierbarkeit und die Möglichkeit einer Umwandlung in hexagonalen Graphit bei weiterer Temperaturbehandlung.[77]

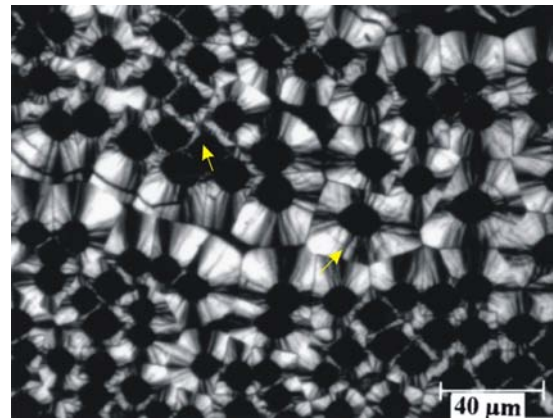
Aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten von Kohlenstoffen im sichtbaren Spektralbereich konnte zunächst eine qualitative Unterteilung von Pyrokohlenstoffen ausgehend von Untersuchungen mit der Polarisations-Lichtmikroskopie (PLM) erreicht werden.[89] Hierzu werden polierte Querschnitte von Pyrokohlenstoffproben unter Verwendung einer gekreuzten Polarisatoren-Anordnung betrachtet. Während der erste Polarisator (Primärfilter) das Licht der Lichtquelle linear polarisiert, ist der zweite Polarisator

### 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

(Analysator) gegenüber dem ersten um  $90^\circ$  gedreht, sodass die Schwingungsrichtung des zuvor polarisierten Lichtes für den Analysator vollständig gesperrt ist. Aufgrund der turbostratischen Stapelung der Graphitebenen ähnlich einem Kristall erfolgt eine Doppelbrechung des polarisierten Lichtes, durch die die Schwingungsebene des Lichtes gedreht werden kann. Hierdurch können Komponenten des polarisierten Lichtes den Analysator passieren und sich in Form von sogenannten Extinktionskreuzen manifestieren. Bei dieser Methode zeigen Kohlenstoffe vom SL-Typ gut definierte Extinktionskreuze, bei RL-Kohlenstoffen sind zahlreiche unregelmäßige Extinktionskreuze vorzufinden (Abb. 3.3). Durch die isotrope Natur der ISO-Kohlenstoffe sind dagegen nur wenige oder keine Extinktionskreuze zu verzeichnen. Die intrinsische Doppelbrechung aufgrund der Stapelung der Graphitebenen hängt somit von der Ordnung der Stapelung und somit zum Beispiel vom Vorliegen von Heteroatomen ab.[90, 91, 92]



(a) SL-Pyrokohlenstoff. Zu erkennen sind die gut definierten Extinktionskreuze.



(b) RL-Pyrokohlenstoff. Dieser zeichnet sich durch unregelmäßige Extinktionskreuze aus.

Abbildung 3.3: Erscheinungsbild verschiedener Pyrokohlenstoffarten unter Verwendung der Polarisations-Lichtmikroskopie [93]

Eine Verbesserung der Methode gelang Diefendorf und Tokarsky [94] auf der Basis eines rotierbaren Analysators. Über dieses Verfahren kann ein Extinktionswinkel  $A_e$  [°] festgelegt werden, bei dem das Minimum der Intensität der erhaltenen Extinktionskreuze vorliegt.[90, 91] Diese Definition gestattet einen quantitativen Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Extinktionswinkel (Abb. 3.4).

Bei der Verwendung der Polarisations-Lichtmikroskopie muss wegen der Auflösung eines solchen Lichtmikroskops allerdings von einer räumlich gemittelten Information ( $> \mu\text{m}$ ) über die Probe ausgegangen werden.[92]

Strukturelle und physikalische Charakteristik	Pyrokohlenstoff Mikrostruktur		
	ISO	SL	RL
Dichte	1.8-1.5 g/cm <sup>3</sup>	1.9-1.7 g/cm <sup>3</sup>	2.1-2.0 g/cm <sup>3</sup>
Extinktionswinkel	$A_e < 4^\circ$	$12^\circ < A_e < 18^\circ$	$A_e > 18^\circ$
Optische Anisotropie	Dunkles Bild	Weiche Kreuze	Irregulär schwarz
Diamagnetische Anisotropie	Sehr schwach	Schwach	Stark
TEM Experimente	Mikroporen	Flache Poren	Keine Poren
Graphitisierbarkeit	Nein	Nein (partiell)	Ja
$d_{002}$ nach 2800°C-Behandlung	$\sim 3.44 \text{ \AA}$	$< 3.44 \text{ \AA}$	$3.37 \text{ \AA}$

Abbildung 3.4: Physikalische und strukturelle Charakteristika der bekanntesten Pyrokohlenstoff-Mikrostrukturen[77, 95]

Die alleinige Unterscheidung von Pyrokohlenstoffen mit Hilfe der Polarisations-Lichtmikroskopie ist auch deshalb problematisch, da der Extinktionswinkel nur auf bestimmten Substraten gemessen werden kann und die Methode durch die Auflösung des Lichtes limitiert ist, weshalb Strukturen im sub- $\mu m$  Bereich nicht untersucht werden können. Reznik und Hüttinger [96] schlugen eine tiefergehende Charakterisierung und Terminologie (vgl. Abb. 3.5) von Pyrokohlenstoffen mit Hilfe transmissions-elektronenmikroskopischer Aufnahmen in Verbindung mit Methoden der Elektronendiffraktion (Selected Area Electron Diffraction, SAED) vor. Hierbei kann ein sogenannter Orientierungswinkel (OA) der graphitischen Bereiche bestimmt werden und die unzureichende Charakterisierung mit der Polarisations-Lichtmikroskopie überwunden werden. Eine Unterteilung nach dieser Terminologie erfolgt dann in

- isotroper Kohlenstoff
- niedrig-texturiert (LT)
- mittel-texturiert (MT)
- hoch-texturiert (HT)

### 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren


<b>Polarisations- Lichtmikroskopie (PLM)</b>	$A_e = 0^\circ$	$0^\circ < A_e \leq 12^\circ$	$12^\circ \leq A_e \leq 18^\circ$	$A_e > 18^\circ$
<b>Elektronenbeugung (SAED)</b>	$OA = 180^\circ$	$180^\circ \geq OA \geq 80^\circ$	$80^\circ \geq OA \geq 50^\circ$	$OA \leq 50^\circ$
				
<b>Bezeichnung</b>	Isotrop	niedrig- texturiert	mittel- texturiert	hoch- texturiert

Abbildung 3.5: Terminologie von Pyrokohlenstoffen, die aus hochaufgelösten Informationen der Elektronenbeugung (s. Kap. 4.3.2) hervorgeht.[96]

Die Anwendung dieser Terminologie erlaubt die Korrelation mit anderen struktursensitiven Methoden wie zum Beispiel Röntgenbeugung (XRD) oder Raman-Spektroskopie, die mit den physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Pyrokohlenstoffs in Verbindung gebracht werden können. Die einzelnen Methoden werden in Kapitel 4.3 im Rahmen der Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoffproben näher erläutert.

## 3.2 Aufbau der verwendeten CVD-Anlage

### 3.2.1 Fließbild

Es existiert kein standardisiertes Design für CVD-Reaktoren, sondern jeder Reaktor wird für gewöhnlich auf den individuellen Prozess zugeschnitten, je nachdem, welche Vorläufergase, Substrate und Temperaturen benutzt werden. Typischerweise kann ein CVD-System jedoch in drei grundlegende Funktionseinheiten unterteilt werden. Diese sind ein Zufuhrsystem für die Edukte (IN), der CVD-Reaktor selbst (R) und ein Auslass-Teil (OUT), in dem die Gase aus dem Prozess oder teilweise in den Prozess zurück geführt werden.

In Abbildung 3.6 ist der Aufbau der verwendeten CVD-Anlage schematisch in Form eines Fließbildes gezeigt.

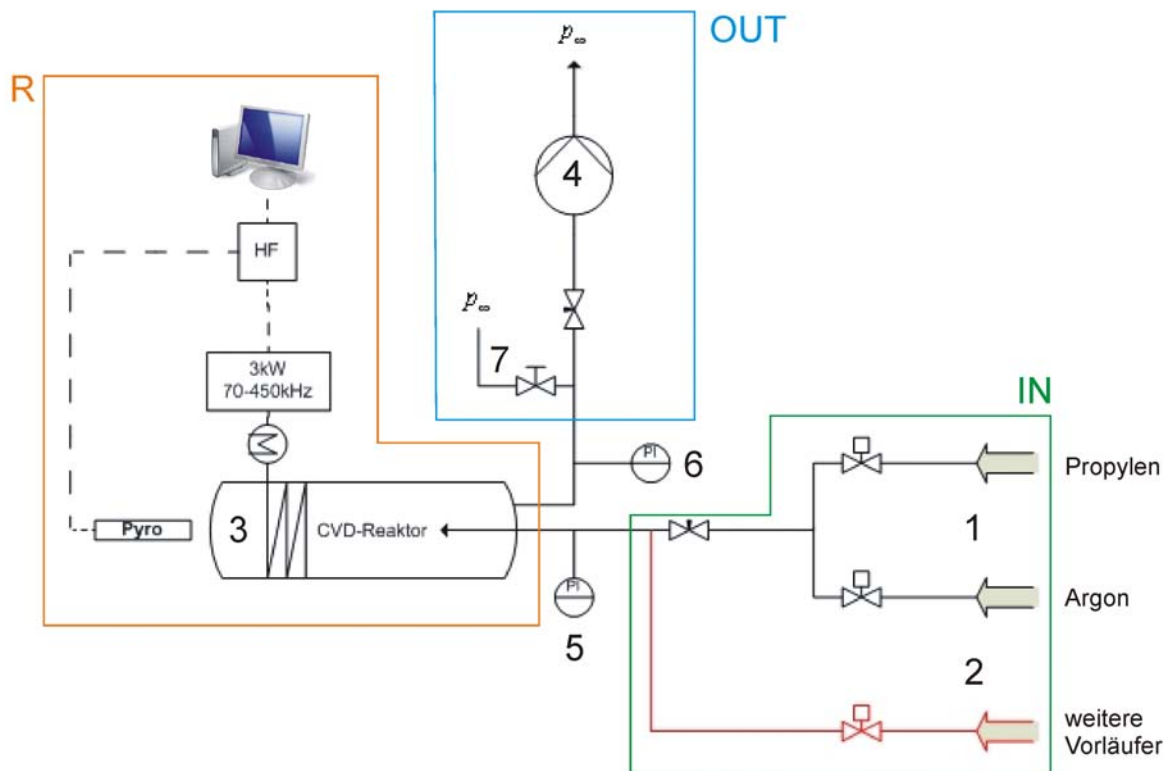


Abbildung 3.6: Fließbild der Anlage

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Anlage kann ebenfalls in diese Funktionseinheiten unterteilt werden:

In einem ersten Teil (IN) wird die Zufuhr der Edukte eingestellt. Aus (1) wird der Kohlenwasserstoff Propylen als Vorläuferverbindung zum Ausbilden der Kohlenstoffschichten sowie Argon als Trägergas zugespeist. Die Volumenströme von Argon und Propylen können mit Massenflussreglern eingestellt werden.

Prinzipiell können die für die CVD verwendeten Vorläufer auch in fester oder flüssiger Form vorliegen, müssen dann allerdings zunächst in die Gasphase überführt werden.

Hierzu kann ein Vorlagebehälter (2) verwendet werden, aus dem die Sublimation oder das Verdampfen ausgehend von Feststoffen oder Flüssigkeiten möglich ist. Diese können dann mit dem Trägergasstrom in den Reaktor mitgeführt werden.

Die Edukte werden zusammen mit dem Trägergas in den CVD-Reaktor (3) eingeleitet, im Reaktor findet die Abscheidung der Vorläuferverbindungen statt (R). Der verwendete Reaktoraufbau wird in Kapitel 3.2.2 einzeln dargestellt. Nicht-umgesetzte Edukte sowie gasförmige Verbindungen, die während der Gasphasenabscheidung erzeugt werden, werden dann mit Hilfe einer Vakuumpumpe aus dem Reaktionsraum entfernt (OUT). Daneben dient die Vakuumpumpe (4) dazu, einen verminderten Druck im Reaktionsraum einzustellen. Vor und nach dem Reaktor befinden sich jeweils Druckanzeiger (5,6), mit denen die korrekte Einspeisung der eingestellten Gasflüsse und die Dichtheit der Apparatur sichergestellt wird. Die Druckanzeiger liefern zusätzlich nützliche Informationen wie den Druckverlust über die Druckdifferenz während des Betriebes. Die Anlage verfügt über ein Ventil (7) mit nachgeschaltetem Filter, über das nach abgeschlossener CVD-Abscheidung geflutet und so der Umgebungsdruck in der Anlage wieder eingestellt werden kann, um die beschichtete Probe zu entnehmen.

#### 3.2.2 Besonderheiten der Reaktorgeometrie

Den Kern der verwendeten Anlage bildet der CVD-Reaktor (Abb. 3.7 und 3.8), in dem die Abscheidung des Kohlenstoffs stattfindet. Dieser besteht aus einem Zuführungsrohr aus Metall, das auf einem Metallflansch aufgebracht ist. An das Zuführungsrohr schließt ein Reaktorkopf an. Der zweiteilige Reaktorkopf besteht aus Kohlenstoff und wird mit Hilfe eines Schraubgewindes am Zuführungsrohr angebracht. Das Zuführungsrohr sowie der Reaktorkopf werden von einem einseitig geschlossenen Glasrohr umgeben.



### 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

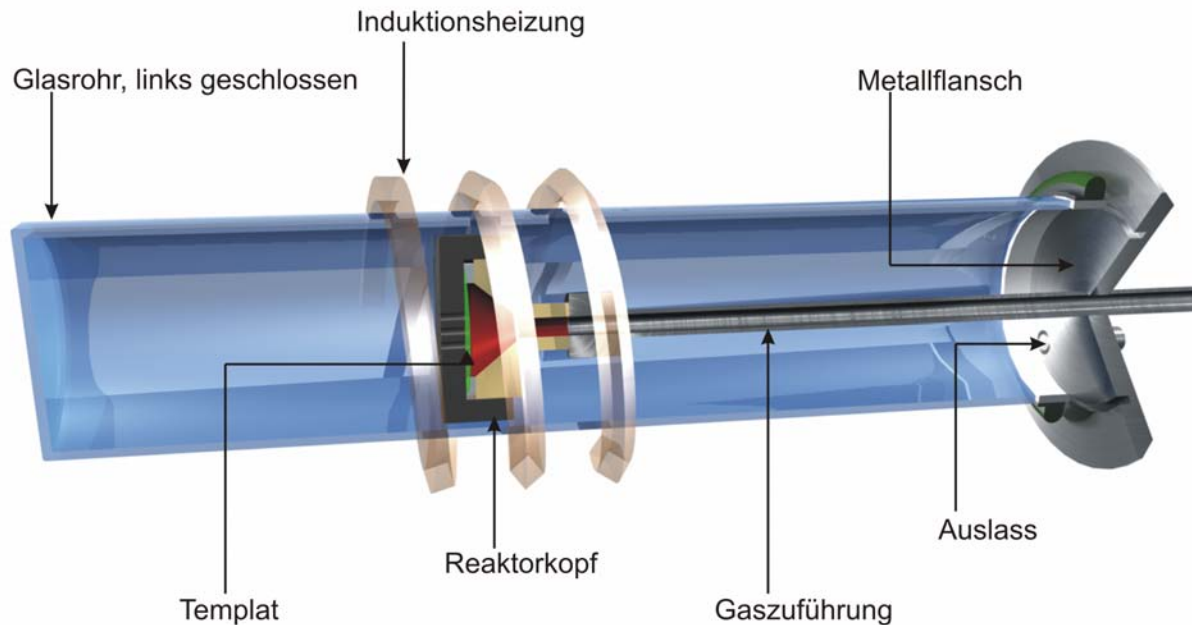
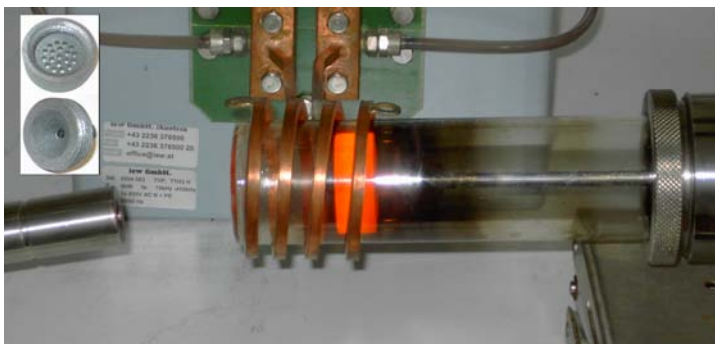


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des verwendeten CVD-Reaktors

Der Reaktorkopf stellt gleichzeitig den Substrathalter dar und ist für die Aufnahme kreisrunder Scheiben von porösem Aluminiumoxid vorgesehen. Den CVD-Reaktor im Betrieb sowie den zweiteiligen Aufbau des Reaktorkopfes zeigt Abbildung 3.8 dargestellt. Der Reaktorkopf wird mittels Induktion auf die gewünschte Abscheidungs-Temperatur geheizt, die Induktionsspule umgibt dabei das Glasrohr. Ein Pyrometer außerhalb des CVD-Reaktors misst die Temperatur des Reaktorkopfes kontaktlos durch das einseitig geschlossene Glasrohr.



(a) CVD-Reaktor, von der Seite. Ein Pyrometer misst die Temperatur des Reaktorkopfes.



(b) CVD-Reaktor, von vorne (T=750 °C)

Abbildung 3.8: CVD-Reaktor zur Abscheidung von Pyrokohlenstoffen im Betrieb

Vor Inbetriebnahme des CVD-Reaktors wird ein poröses Aluminiumoxid-Templat in Form eines kreisrunden Plättchens in den Reaktorkopf eingesetzt und durch Verschrauben der beiden Reaktorkopfhälften fixiert. Die Aluminiumoxid-Membran dient als Templat

für die Kohlenstoffabscheidung (vgl. Kap. 2.2.2). Das Vorläufer-Gas wird in den Reaktorkopf geführt, durchströmt das Aluminiumoxid-Templat und verlässt den Reaktionsraum durch die Bohrungen im linken Teil des Reaktorkopfes. Durch die erhöhten Temperaturen scheidet sich Kohlenstoff auf den äußeren und inneren Oberflächen des porösen Aluminiumoxids und weiterhin auf der heißen Reaktorkopfwand ab.

Durch die Führung der Reaktanten senkrecht zur Templat-Oberfläche erfolgt eine günstige Anströmung der Poren mit einem Gasfluss direkt durch die Membran hindurch und ermöglicht so eine effiziente Abscheidung in den Poren. Dadurch ist eine geringere Verweilzeit gegenüber diffusions-kontrollierten Reaktoraufbauten gegeben, da ein Druckgradient das Einbringen der Vorläufer in das Templat begünstigt. Da das Aluminiumoxid direkt auf dem beheizten Reaktorkopf aufliegt, kann die Temperatur auf der Rückseite des Templates näherungsweise mit der Probenhaltertemperatur gleichgesetzt werden. Auf der gasseitigen Oberfläche findet eine Abkühlung des Materials durch den auftreffenden Gasstrom statt, sodass ein Temperaturgradient entlang der Strömungsrichtung vorliegt. Dieser Temperaturgradient ist dem Konzentrationsgradienten der Strömung entgegengesetzt.[97]

Aufgrund dieses Aufbaus kann der Reaktortyp als forced flow-thermal gradient CVI Reaktor (FCVI) bezeichnet werden. Bei der Herstellung von kohlenstoff-verstärkten Kohlenstofffasern ist die FCVI-Methode für Pyrokohlenstoffabscheidungen mit hoher Dichte und einer gleichmäßigen Infiltration des Kohlenstoffs bekannt und ist überdies durch stark verringerte Abscheidungszeiten im Vergleich zu anderen CVD-Reaktortypen gekennzeichnet.

Desweiteren besitzt der Reaktor eine kompakte Bauweise. Die geringe Größe ermöglicht den Einsatz geringer Feedmengen, was vor allem von Vorteil ist, wenn metallorganische Substanzen als Vorläufer verwendet werden sollen.

#### 3.2.3 Auswahl der Edukte

Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen für die chemische Gasphasenabscheidung und -infiltration von Pyrokohlenstoffen spielt vor allem die Molekülmasse bzw. Größe eine Rolle, da zum Beispiel der Diffusionskoeffizient von der molekularen Masse abhängt und somit die Diffusion leichter Gase begünstigt ist.[80] Auch das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ist entscheidend, da entstehender Wasserstoff eine Volumenzunahme in der Gasphase bewirkt und außerdem aktive Zentren der Oberfläche besetzen kann. Weiterhin ist die thermische Stabilität sowie die Pyrolysechemie und -kinetik des Kohlenwasserstoffs von Relevanz.

Für die Abscheidung von Kohlenstoff wurde standardmäßig der Kohlenwasserstoff Propylen und Argon als Trägergas zugespeist, um Gasphasenreaktionen und damit die Bildung von Feststoffen oder größeren Agglomeraten in der Gasphase möglichst gering zu halten. Eine Annahme, dass sich nur das Eduktgas auf der Templatoberfläche bzw. am Poreneingang befindet, kann nur erfolgen, indem die Porenoberfläche ohne vorherige Re-

aktion erreicht wird. Dies ist nur bei hohen Flussraten und geringen Verweilzeiten gegeben. Im vorliegenden Fall war eine gleichmäßige Abscheidung von Pyrokohlenstoffen innerhalb der Poren des Aluminiumoxids entlang der Strömungsrichtung erwünscht, da eine konstante Wandstärke der Kohlenstoffröhren erzielt werden sollte. Hierfür muss von der Notwendigkeit einer komplexen Überlagerung von Abscheidungsreaktionen ausgegangen werden. Würde Benzol als direkter Hauptvorläufer für die Pyrokohlenstoffherstellung eingespeist, ist zum Beispiel von einer unerwünschten Bildung von Agglomeraten in der Gasphase auszugehen. Weiterhin kann eine maximale Abscheidungsrate am Poreneingang erwartet werden mit einem anschließend stetigen Abfallen der Abscheidungsmenge, da von einer Reaktion nullter Ordnung ausgegangen wird.[78]

In der Literatur wurde die Gasphasenzusammensetzung beim Zerfall bei gleichen Reaktorbedingungen ausgehend von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen untersucht.[78, 79, 83, 87, 86] Benzol kann bei Verwendung von Propylen als Gasphasenspezies schon bei kurzen Verweilzeiten gegenüber anderen Systemen in geringen Mengen identifiziert werden. Dieser Sachverhalt wird auf eine Rekombination von  $C_3$ -Spezies zurückgeführt; weiterhin kann Benzol ausgehend von Propylen unter Bildung von  $C_2$ - und  $C_4$ -Spezies gebildet werden.[83, 78] Neben Benzol sind vor allem Methan, Ethylen und Acetylen bei der Propylenpyrolyse in der Gasphase stark vertreten, die sich ebenfalls wiederum zu Benzol umsetzen können. Beim Vergleich der Pyrolyse von Propylen und 1,3-Butadien unter denselben Bedingungen konnten sehr ähnliche Partialdrücke der Gasphasenspezies beobachtet werden. Lediglich die Gasphasenanteile von Methan waren bei der Verwendung von Propylen stark erhöht.[79, 83] Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Methan ein direktes Zersetzungsprodukt von Propylen darstellt. Methan wiederum besitzt aufgrund seiner geringen Molekülmasse und des damit verbundenen hohen Diffusionskoeffizienten eine gute Eignung für die Porendiffusion, kann aber nicht direkt zu Pyrokohlenstoff umgesetzt werden. Die Reaktionsprodukte, die in den Poren aus Methan gebildet werden können, besitzen dagegen aufgrund ihrer Molekülmasse geringere Diffusionsraten. Hierdurch kann ein Anstieg der Kohlenstoffbildung vom Poreneingang in die Porentiefe erreicht werden, wenn nur von reinem Methan ausgegangen wird.[88] Es ist somit grundsätzlich möglich, eine gleichmäßige Abscheidungsmenge von Pyrokohlenstoffen entlang eines CVD-Reaktors zu erreichen, sobald ein günstiges Gleichgewicht der einzelnen Reaktionen gefunden wurde.[83] Durch die Änderung der Abscheidungschemie entlang der Strömungsrichtung ist aber mit einem Einfluss auf die Mikrostruktur des Pyrokohlenstoffs zu rechnen.

#### 3.2.4 Abscheidungsbedingungen

Im entwickelten Standardprozess wurden zunächst 10 sccm Argon kontinuierlich in den Reaktor bei Umgebungsbedingungen gespeist und der CVD-Reaktor mit der Vakuumpumpe evakuiert. Im CVD-Reaktor lag dann ein Druck von 2 mbar pumpenseitig vor

und auf der Seite der Gaszuführung etwa 7 mbar auf Grund des Druckverlusts durch das Templat. Der verminderte Druck im Reaktionsraum wurde im Hinblick auf eine Begünstigung der Oberflächenreaktionen gegenüber Gasphasenreaktionen gewählt (vgl. Kap. 3.1.1).

Der Reaktorkopf wurde mit Hilfe der Induktionsheizung auf 300 °C aufgeheizt und anschließend innerhalb von 20 Minuten kontinuierlich auf die Endtemperatur von 750 °C gebracht. Bei Erreichen der Endtemperatur wurde ein Zusatzstrom von 10 sccm Propylen zugespeist und die Kohlenstoff-Abscheidung für 10 Minuten durchgeführt. Am Ende der Abscheidungszeit wurde die Zuführung des Propylenstroms unterbrochen und die Induktionsheizung ausgeschaltet. Da erhöhte Temperaturen über 600 °C einerseits für die Fragmentierung des Kohlenwasserstoffs notwendig sind, das Templat andererseits bei Temperaturen über 800 °C Phasenumwandlungen durchläuft (vgl. Kap. 5.1.4) und dann durch säure-basierte Ätzprozesse nur noch schwer entfernbar ist, liegt ein gewisses Temperaturfenster vor, in dem die Abscheidung betrieben werden kann. Für ein besseres Verständnis der vorliegenden Temperaturbedingungen während der Abscheidung wurde eine erste Abschätzung der Temperaturverteilung im Reaktor über eine Strömungssimulation mit der Software CFX® durchgeführt.

Strömungssimulationen ermöglichen, Kenntnisse über den Einfluss von einzelnen Parametern im Prozess zu gewinnen und sind weiterhin bei Problemstellungen des Scale-Up oder bei Fragen bezüglich Modifikationen und Optimierungen der Prozessführung von Vorteil. Im vorliegenden Fall waren vor allem die Temperaturen des Zuleitungsrohres und die Temperaturen in der Gasphase in der Mittelachse des Rohres von Interesse, um die Möglichkeit einer Sublimation von Vorläufern in den Reaktionsraum, aber auch um die Temperaturen in der Gasphase abzuschätzen. Das vereinfachte Modell basierte auf der Reaktorgeometrie und der alleinigen Verwendung von Argon als durchströmendes Gas. Es wurden sowohl die Wärmeleitfähigkeiten der unterschiedlichen Materialien (Templathalter, Zuführungsrohr und Metallflansch), der Wärmeübergang durch Strahlung als auch der Wärmeübergang an die Umgebung durch das Glasrohr berücksichtigt. Reaktionen sowie das Durchströmen des porösen Templats blieben dagegen unberücksichtigt. Als Randbedingungen wurde der Massenstrom (20 sccm) an Argon, der das Zuführungsrohr betritt, die Temperatur auf der Außenseite des Reaktorkopfes sowie der Druck am Auslass gewählt.

Abbildung 3.9 zeigt das verwendete Modell sowie die Temperaturverteilung aus der Simulation. Für das Rechengitter (Abb. 3.9a) wurden über 1,5 Millionen Elemente verwendet, die an kritischen Stellen der Geometrie verdichtet wurden.

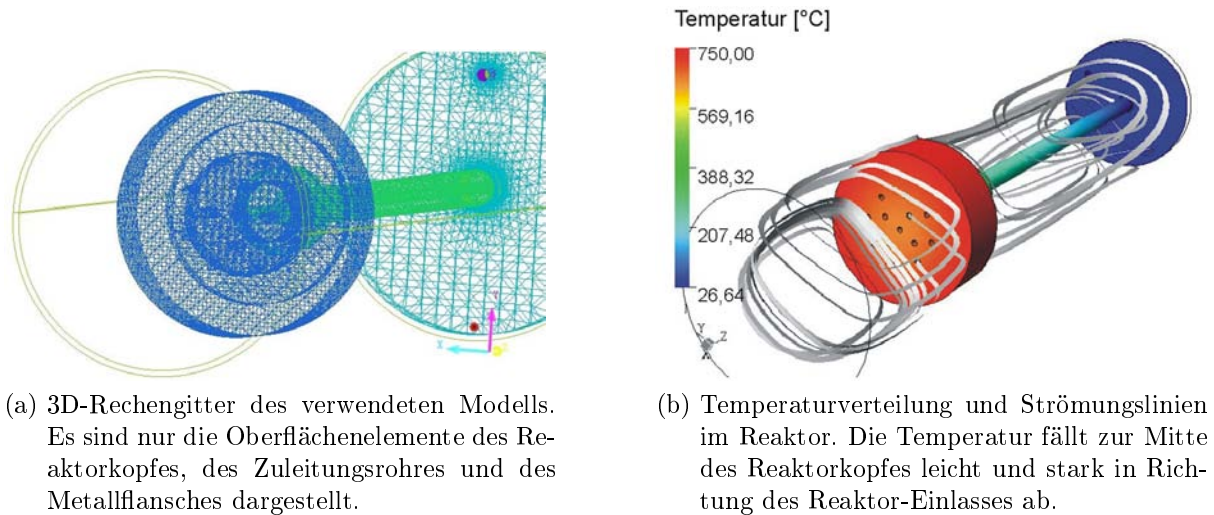


Abbildung 3.9: Strömungssimulation des verwendeten Reaktors

Die Temperatur des Zuführungsrohres wie auch die Temperatur in der Gasphase in der Mittelachse des Rohres steigen vom Einlass des Reaktors zum Reaktorkopf hin kontinuierlich an (Abb. 3.10). Während das Gas das Zuführungsrohr mit annähernd Raumtemperatur betritt, besitzt die Wand des Zuführungsrohres bereits eine Temperatur von 140 °C am Einlass durch Wärmeleitung vom Reaktorkopf. Beim weiteren Durchströmen des Zuführungsrohres wird das Gas bis auf Temperaturen von 480 °C nach dem Übergang Zuführungsrohr/Reaktorkopf erwärmt und erreicht dann nur überraschend niedrige Temperaturen von etwa 570 °C in der Mitte des Reaktionsraums. Demgegenüber liegt an der Wand des Reaktionsraums eine erhöhte Temperatur von zunächst 580 °C vor, die bis zum Ende des Reaktionsraums auf etwa 745 °C ansteigt. Dies ist der Bereich, in dem das Aluminiumoxid in Form eines kreisrunden Templats im Reaktorkopf fixiert ist, allerdings sind die Wand-Temperaturen zur Mittelechse des Reaktors hin leicht erniedrigt (vgl. Abb. 3.9 b). Durch die hohen Temperaturen in diesem Bereich muss von einer erhöhten Aktivität in der Gasphase und auf der Oberfläche ausgegangen werden, während vor dem Templat selbst vermehrt Oberflächenreaktionen eine Rolle spielen werden.

### 3 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

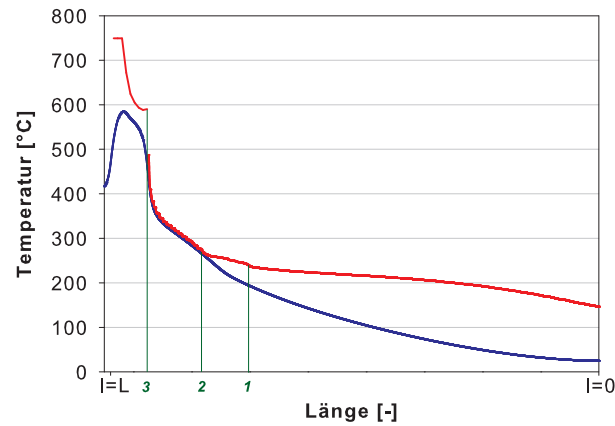


Abbildung 3.10: Temperaturverlauf der Wand (rot) und in der Mitte des Rohres in der Gasphase (blau) ausgehend vom Reaktoreinlass ( $l=0$ ) bis zum Ende des Reaktorkopfes ( $l=L$ ). Im Bereich 1-2 liegt der Übergang zwischen Zuführungsrohr und Reaktorkopf. Bei 3 liegt der Eingang in den Reaktionsraum mit vergrößertem Querschnitt vor.

Durch die gewählten Gasflüsse kann von einer laminaren Strömung bei Reynoldszahlen  $Re$  von etwa 0,2 im Zuführungsrohr ausgegangen werden. In der Mitte des Reaktorkopfes ist die Reynoldszahl durch die verminderte Strömungsgeschwindigkeit und Dichte weiter erniedrigt ( $Re \approx 0,06$ ).

$$Re = \frac{\rho w D}{\eta} < Re_{krit} = 2320 \quad (3.3)$$

Für eine reale Betrachtung der Verhältnisse im Reaktor muss allerdings das Templat und dessen Temperatur sowie der erhöhte Staudruck vor dem Templat berücksichtigt werden und damit eine noch stärkere Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit.

Werden chemische Gasphasenabscheidungen dagegen bei turbulenten Strömungsbedingungen betrieben, so werden die Gasflüsse zwar intensiv vermischt, gleichzeitig resultieren aber Verwirbelungen der Reaktanten, die zu schwer beherrschbaren Inhomogenitäten führen.[76]

# 4 Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen aus dem CVD-Prozess

In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen ausgehend von porösem Aluminiumoxid näher betrachtet und charakterisiert.

## 4.1 Untersuchungen der verwendeten Aluminiumoxid-Template

Poröses Aluminiumoxid stellt, wie bereits in Kapitel 2.2.2 dargelegt, ein weit verbreitetes Material für den Einsatz als Templat dar, da aufgrund seiner Poren-Morphologie gerade Röhren und Stäbe mit einer engen Durchmesser-Verteilung über die Erzeugung eines Porenabdrucks erhalten werden können. Es bietet eine gute thermische Stabilität, die häufig bei der Abscheidung von Substanzen über Gasphasenabscheidungen von Vorteil ist und lässt sich nach der Abformung durch säure-basierte Ätzprozesse entfernen.

Während der Porendurchmesser über die Anodisierungsspannung in weiten Bereichen diskret variiert werden kann, ist die Dicke des Aluminiumoxids und damit die Länge der Poren über die Anodisierungszeit veränderbar. Die sogenannte Aspektrate  $AR$  ist eine dimensionslose Größe, die die Proportionen eines Körpers beschreibt. Im Fall der Poren ist sie als Verhältnis von Länge zu Porendurchmesser definiert (Gl. 4.1).

$$AR = \frac{H}{d} \quad (4.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend kommerzielle Aluminiumoxid-Template mit Höhen  $H$  von etwa  $60 \mu m$  und einem nominellem Porendurchmesser  $d$  von  $200 \text{ nm}$  (Hersteller Whatman<sup>©</sup>) verwendet. Weiterhin wurden selbst hergestellte Template mit einer Höhe von  $60 \mu m$  und einem Porendurchmesser von  $40 \text{ nm}$  eingesetzt. Hiermit ergeben sich jeweils Aspektraten von 300 und 1500. Die Template mit nominell  $40 \text{ nm}$  Poren wurden in Oxalsäure (3 Gew.%) bei einer konstanten Spannung von  $40 \text{ V}$  hergestellt. Als Anode und Kathode wurde Aluminiumblech (99,99 % Al) eingesetzt. Nach

einer ersten Anodisierung der Aluminiumelektrode wurde die Oxidschicht in einem 0,2 M Chromsäure- und 0,4 M Phosphorsäuregemisch entfernt, um die Ordnung der Poren zu erhöhen.[98, 99] Anschließend wurde eine zweite Anodisierung für einen Tag durchgeführt, um das poröse Templat zu erzeugen [100, 41] und dann die Spannung umgekehrt, um das Templat von der Elektrode abzulösen.

Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die Durchmesser der Poren in Aluminiumoxid unmittelbar nach der Anodisierung eng verteilt vorliegen und im Regime der Selbstorganisation (vgl. Kap. 2.2.2.1) annähernd monodispers mit Standardabweichungen im Bereich von 2-4 % [99] erhalten werden können. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass das poröse Aluminiumoxid nach Ablösen von der Aluminiumelektrode eine einseitig geschlossene Seite (Barrierschicht) besitzt (vgl. Kap. 2.2.2.1).

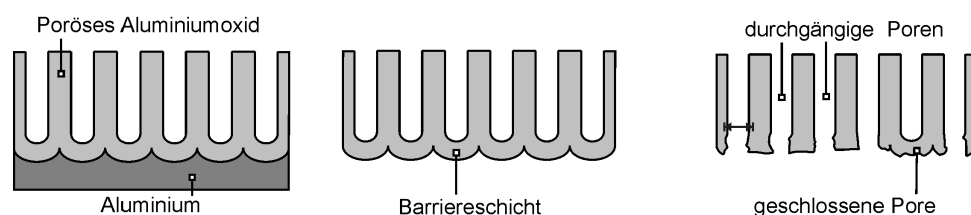


Abbildung 4.1: Poröses Aluminiumoxid auf der Aluminiumelektrode. Nach Ablösen des porösen Aluminiumoxids wird die Barrierschicht durch eine Säurebehandlung entfernt und so ein Templat mit durchgängigen Poren erhalten.

Im Fall der Templat-Methode muss entschieden werden, ob eine Öffnung bzw. das Belassen der Barrierschicht des Templats erwünscht ist, da sich hieraus Unterschiede in den Poren ergeben (Abb. 4.1). In der vorliegenden Arbeit wurde stets ein Chromsäure-/Phosphorsäuregemisch (0,2 M / 0,4 M) verwendet, um die Barrierschicht ganz oder stellenweise zu entfernen; die kommerziellen Template lagen bereits beidseitig offen und somit mit durchgängigen Poren vor.

Das schrittweise Öffnen der Barrierschicht einer Probe zeigt Abbildung 4.2.



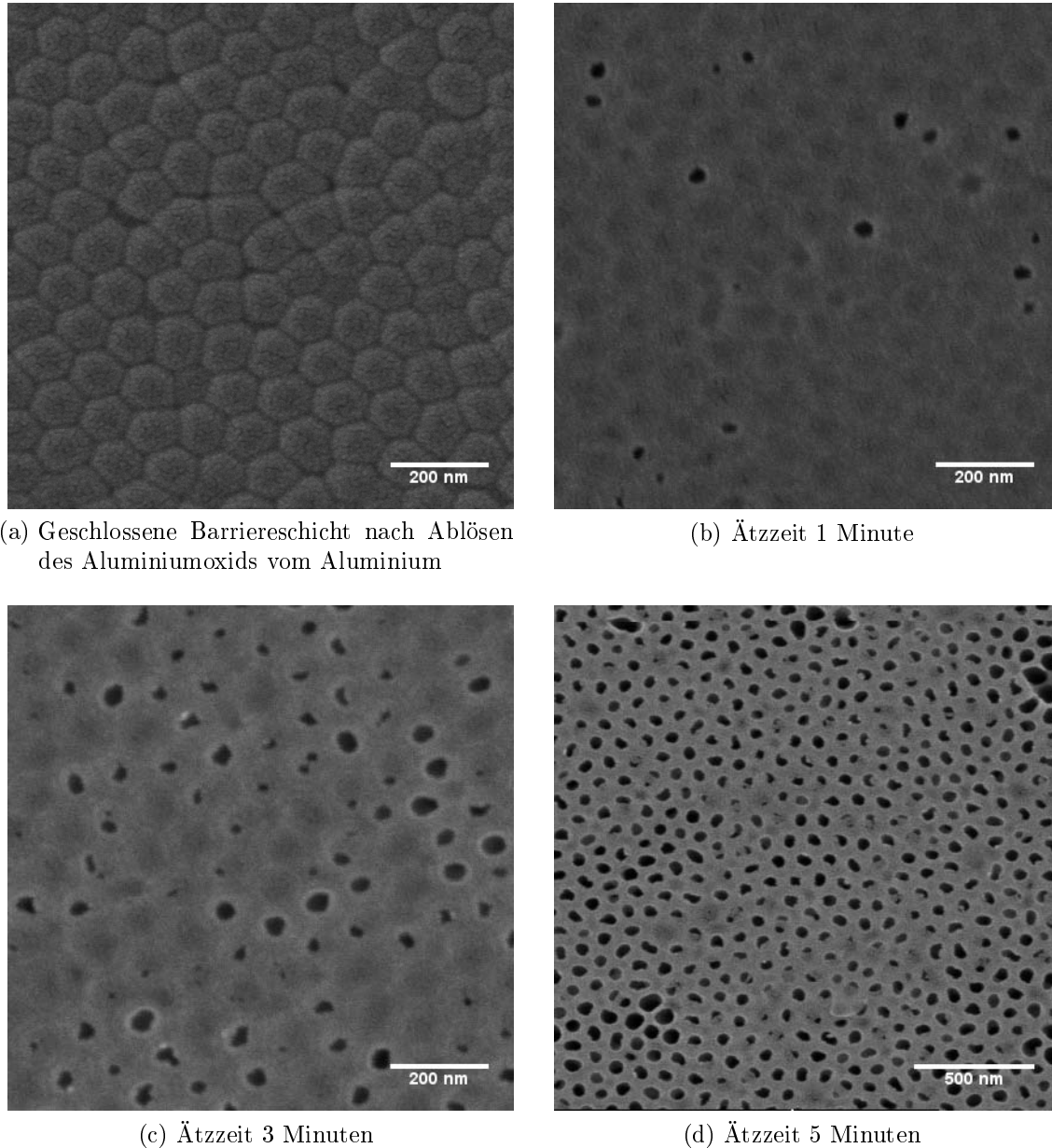


Abbildung 4.2: Statistisches Öffnen der Barrierschicht eines Templats mit nominellem Durchmesser 40 nm. Der veränderte Öffnungsgrad wurde durch die Verwendung unterschiedlicher Ätzzeiten erreicht.

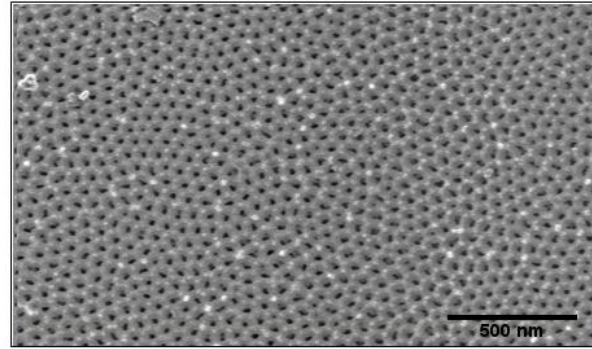
Die Öffnung der Barrierschicht mit Hilfe von Säuren führt häufig zu einem Aufweiten der Poren [37] und dadurch zu einer Verbreiterung der Durchmesser-Verteilung, wenn die zum Entfernen der Barrierschicht verwendete Säure in die Poren des oxidischen Materials eindringt. Dies bedeutet, dass neben der Öffnung der Barrierschicht einerseits auch eine Erhöhung der Porosität möglich ist, die teilweise auch erwünscht ist. Andererseits kann das Aufweiten der Poren und eine Erhöhung der Porosität verhindert werden, wenn die offene Seite mit einem organischem Material [101] geschützt wird, um so nur die Barrierschicht zu entfernen. Ein Einstellen der Porosität kann somit nicht nur durch die Wahl der Anodisierungsbedingungen, sondern auch durch säure-basiertes Porenaufweiten

erreicht werden.

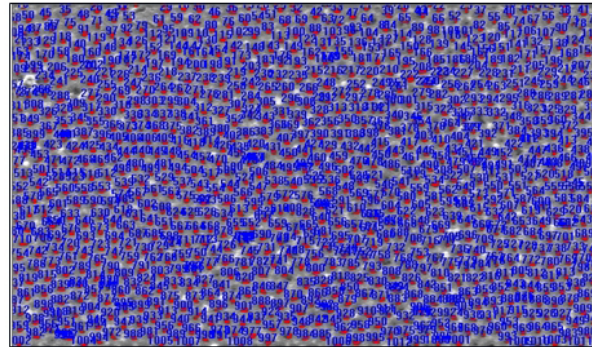
Die Porosität  $\varepsilon$  eines Körpers ist über das Verhältnis von Hohlvolumen  $V_H$  zu Gesamtvolumen  $V_G$  definiert (Gl. 4.2). Im Aluminiumoxid ist dies aus geometrischen Betrachtungen das Produkt aus Anzahl der Poren  $N$  mit Porendurchmesser  $d_P$  bezogen auf den Durchmesser  $d_T$  des betrachteten Probenstücks.

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_G} = \frac{N A_P H}{A_G H} = \frac{N d_P^2}{d_T^2} \quad (4.2)$$

Für eine Untersuchung der Poren wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen kombiniert mit Methoden der Bild-Analyse herangezogen (Abb. 4.3). Die Vorteile liegen in einer schnellen Auswertung der Proben und einer gewissen Mess-Sicherheit, die durch manuelles Ausmessen nur schwer zu erreichen ist. Für Bildanalysen wurde die Software SigmaScan<sup>©</sup> Pro 5 eingesetzt, die mit Hilfe von VisualBasic Codes der jeweiligen Problemstellung angepasst werden kann.



(a) Elektronenmikroskopische Ansicht der Poren einer Aluminiumoxidprobe.



(b) Automatisiertes Auszählen der Poren. Porenflächen (rot) und Porennummern (blau).

Abbildung 4.3: Darstellung der Bildanalyse einer porösen Aluminiumoxidprobe. Über Einstellung des Farbschwellenwertes kann ein automatisiertes Auszählen der Poren erfolgen, bei dem die charakteristischen Werte tabellarisch notiert werden.

Die Bildanalyse kann neben Informationen zur Porosität und der Durchmesservertrei-

lung weitere nützliche Informationen über die Porengeometrie und den mittleren Porenabstand liefern.

In Abbildung 4.4 ist die Auswertung exemplarisch an zwei Aluminiumoxidproben für ein kommerziell erhältliches Aluminiumoxid-Templat mit beidseitiger Öffnung (nominaler Porendurchmesser 200 nm) und ein selbst hergestelltes Templat (nominaler Porendurchmesser 40 nm) nach Öffnung der Barrierschicht gezeigt. Zur Bestimmung des Datensatzes wurden jeweils über 1000 Poren an verschiedenen Stellen der Probe ausgemessen, um eine gewisse Mess-Sicherheit zu erhalten und auf Eigenschaften der Gesamtheit schließen zu können. Die Porendaten wurden jeweils von der Seite ermittelt, die nach der Anodisierung bereits geöffnet vorlag.

Durch Auszählen der Durchmesser wird zunächst eine Verteilungsdichte  $q_0(d)$  ermittelt. Mit Hilfe eines q-q-Plots lässt sich zeigen, dass sich die Porenverteilung ausreichend gut durch eine Normalverteilung annähern lässt. Hierzu wurde die Verteilungsdichte der Porendurchmesser der Probe einer Normalverteilung gegenübergestellt. Da die Punkte eine annähernde Gerade ergeben, kann davon ausgegangen werden, dass die gleiche Verteilungsart vorliegt (s. Abb. 4.4).

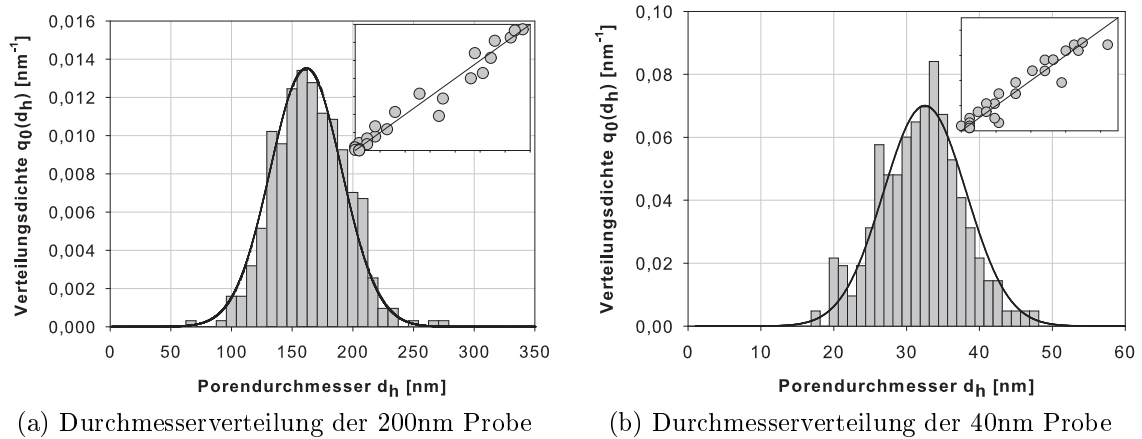


Abbildung 4.4: Durchmesserverteilungen von verschiedenen Aluminiumoxidproben. Die Durchmesser sind annähernd normalverteilt.

Aus dem Datensatz sind unmittelbar die charakteristischen Werte der Probe verfügbar. Für das kommerzielle Aluminiumoxid-Templat mit einem nominellem Durchmesser von 200 nm konnte eine Porosität von 22 % und ein mittlerer Porendurchmesser von 161 nm verzeichnet werden. Für das Templat mit nominellem Durchmesser 40 nm ergab sich eine Porosität von 11 % bei einem mittleren Porendurchmesser von 32 nm.

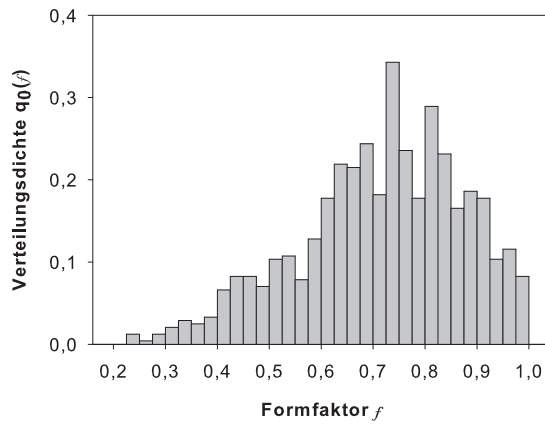
Für die Porenform kann das Kriterium

$$f = \frac{4\pi A_{Pore}}{U_{Pore}^2} \quad (4.3)$$

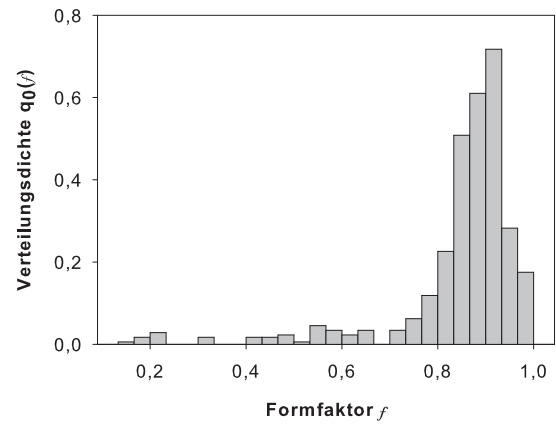
angewendet werden und so ein Formfaktor  $f$  (Zirkularität) festgelegt werden. Ein Wert

von 1 entspricht hierbei einer kreisförmigen Geometrie, der Wert 0 entspricht dagegen einer Linie. Während sich kreisrunde Poren besonders im Regime der Selbstorganisation ausbilden, sind Poren, die eine schlitzförmige oder polygonale Geometrie besitzen, häufig außerhalb dieses Regimes und am Rand einer Domäne zu finden und beenden dort die Ausdehnung einer regelmäßigen, hexagonalen Anordnung.

Die Abbildungen 4.5 a und b zeigen die Verteilung der Porengeometrie der beiden betrachteten Proben.



(a) Verteilung der Porengeometrie der 200nm Probe



(b) Verteilung der Porengeometrie der 40nm Probe

Abbildung 4.5: Verteilung der Porengeometrie der beiden Proben. Eine Aussage über die Porengeometrie kann mit Hilfe eines Formfaktors (Zirkularität) erfolgen.

Das kommerzielle Templat weist stark unterschiedliche Porenformen auf, wohingegen beim selbst-hergestellten Templat eine enge Verteilung der Porengeometrie bei nahezu kreisrunder Porenform zu erkennen ist. Die kommerzielle Probe zeichnet sich durch eine mittlere Zirkularität von 0,73 bei einer Standardabweichung von 0,16 aus. Dagegen liegt beim selbst-produzierten Templat eine Zirkularität von 0,86 bei einer Standardabweichung von 0,12 vor und deutet bereits auf eine höhere Ordnung [46] der Poren hin, die auch in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt wird (vgl. Abb. 4.3 a).

## 4.2 Morphologie der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen

Bei der Erzeugung eines Negativ-Abdrucks der Poren des Aluminiumoxids aus Kohlenstoff über eine Gasphasenabscheidung entspricht die Höhe des Templats der Länge der in den Poren erzeugten Röhren (Gl. 4.4), falls kein Katalysator verwendet wird. Gleichzeitig ist der Außendurchmesser der im Aluminiumoxid erzeugten Röhren über den Porendurchmesser festgelegt (Gl. 4.5).

$$H_T = L_{CNT} \quad (4.4)$$

$$d_P = d_{a,CNT} \quad (4.5)$$

Die Aspektrate der Poren entspricht somit ebenfalls der Aspektrate der Röhren. Wird von einem mittleren Porendurchmesser und bekannter Porosität des Templats ausgegangen, kann die Anzahl der Röhren je Fläche durch Umstellen von Gleichung 4.2 abgeschätzt werden.

Bereits bei einer Porosität von 10 % und Porendurchmessern von 350 nm ergeben sich mehr als  $1 \cdot 10^6$  Poren und damit Röhren je Quadratmillimeter nach der Abformung. Beim Vorliegen höherer Porositäten und kleinerer Durchmesser können Werte von über  $3,5 \cdot 10^9 \text{ mm}^{-2}$  erhalten werden (Abb. 4.6).

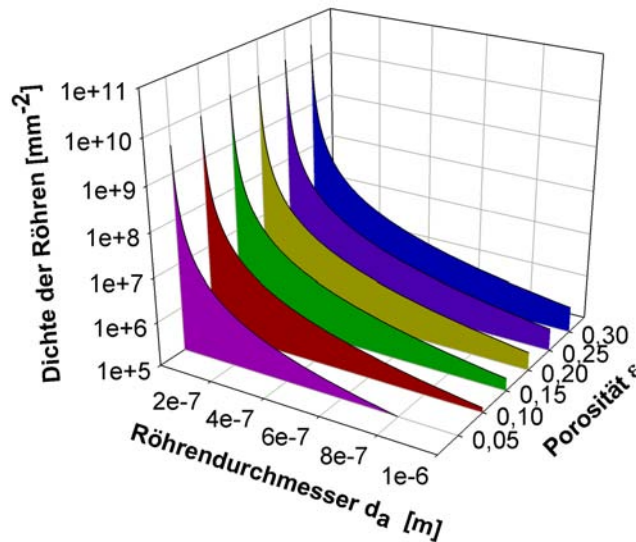


Abbildung 4.6: Anzahl der erzeugten Röhren je  $\text{mm}^2$  in Abhängigkeit der Templat- Dimensionen. Höhere Porositäten und kleinere Porendurchmesser führen zu einem Anstieg der Porenanzahl und somit der erzeugten Röhren je Fläche.

Im Herstellungsprozess führt eine CVD-Abscheidung mit dem Ziel, Kohlenstoff in den Poren abzuscheiden, unweigerlich zur Ausbildung von Kohlenstoffschichten auf der oberen und unteren Fläche des Aluminiumoxids senkrecht zu den Porenachsen.

In der Literatur ist das Vorhandensein dieser Deckschichten entweder unbeachtet oder unerwünscht, häufig werden eventuell vorhandene Deckschichten mechanisch oder durch Plasmabehandlung entfernt und/oder die Proben nach einem säure-basierten Entfernen des Aluminiumoxids mit Ultraschall behandelt. Hierbei wird ein loses Röhren- oder Stabmaterial erhalten, das eine pulverartige Morphologie aus agglomerierten Röhren besitzt oder laterale Dimensionen von  $20 \mu\text{m}$  nicht überschreitet.[36, 49, 53, 102, 103]

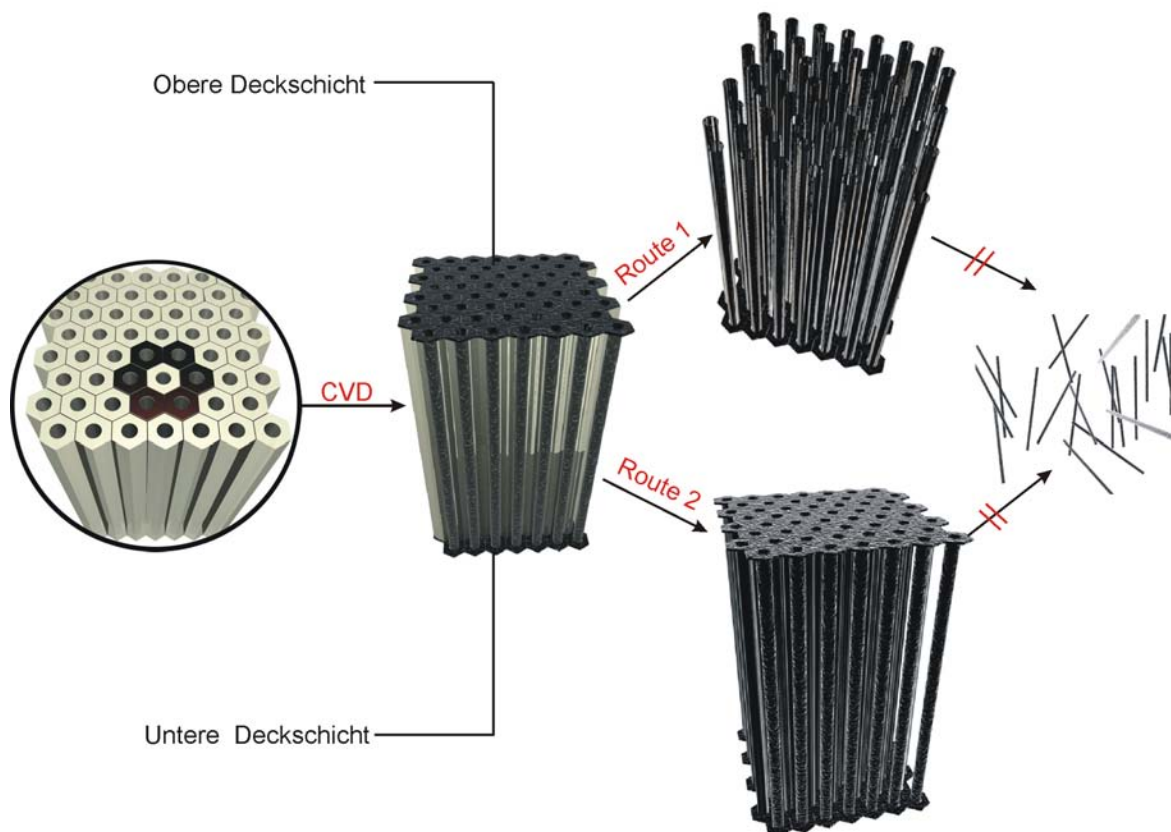
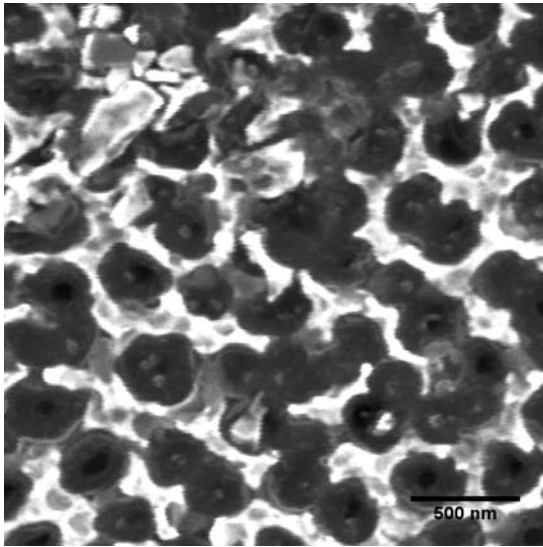


Abbildung 4.7: Abscheidung von Kohlenstoffschichten in die Poren und auf die Ober- und Unterseite des Aluminiumoxid-Templats. Durch säure-basiertes Ätzen kann das Röhrenmaterial freigelegt werden.

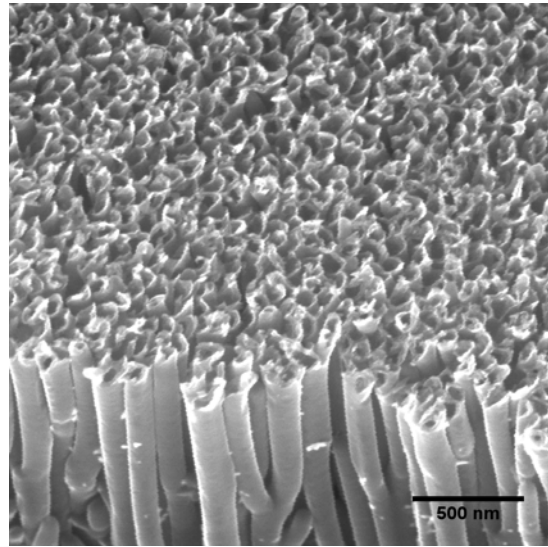
In der vorliegenden Arbeit wurde eine besonders schonende Entfernung des Aluminiumoxid-Templats entwickelt, bei der zumindest eine der Deckschichten, in den meisten Fällen jedoch beide Kohlenstoffdeckschichten gezielt über große Bereiche beibehalten wurden. Hierbei wurden zwei Fälle realisiert:

Für den ersten Fall (Abb. 4.7, Route 1) wurden die Proben nach der chemischen Gasphasenabscheidung einer Behandlung durch ein Sauerstoffplasma unterworfen, das den Kohlenstoff selektiv entfernt und das Aluminiumoxid nicht angreift. Hierzu wurde ein RF-Plasma bei 200 W Leistung und einem Fluss von 20 sccm Sauerstoff bei 0,2 mbar Hintergrunddruck eingesetzt und das mit Kohlenstoff beschichtete Templat flach in die Kammer gelegt. Die erzeugten radikalischen Sauerstoffspezies entfernten die Kohlenstoffschicht, die zum Plasma hingewandt war, oxidativ und drangen ebenfalls merklich in die beschichteten Poren ein, sofern eine erhöhte Ätzzeit eingestellt wurde. Versuche ergaben dabei, dass eine Ätzzeit von 10 Minuten einer Ätztiefe von etwa  $1\ \mu\text{m}$  entspricht. Die Proben mit einseitig entfernter Deckschicht wurden dann einen Tag lang in 50 %-ige Flußsäure gelegt, die das Aluminiumoxid auflöste. Nach dem Ätzvorgang wurden die Proben mit destilliertem Wasser, dann mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Es resultieren parallel angeordnete Kohlenstoffröhren, die senkrecht auf der verbliebenen zweiten Kohlenstoffdeckschicht stehen. Die Proben müssen im feuchten Zustand flach präpariert werden und zeigen in flüssiger Umgebung hautartige Eigenschaften. Dagegen führt ein Austrocknen der Proben zu einem Aufrollen, falls das Aluminiumoxid vollständig entfernt wurde. Das Aufrollen, das bei erneutem Einbringen der Proben in Flüssigkeit reversibel ist, kann mit der Ausbildung von Van-der-Waals-Kräften zwischen einzelnen Röhren erklärt werden und ist ebenfalls bei großflächigen Anordnungen nach einer flachen Präparation und anschließender Probentrocknung in Form einer Büschelbildung zu beobachten.



(a) Probe nach dem CVD/CVI-Prozess mit anschließender Entfernung der oberen Deckschicht durch ein Sauerstoffplasma.



(b) Parallel angeordnete Kohlenstoffröhren. Das Aluminiumoxid wurde durch Flusssäure entfernt.

Abbildung 4.8: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme des kohlenstoff-infiltrierten Aluminiumoxids nach Entfernung der Deckschicht und parallel angeordnete Kohlenstoffröhren nach Entfernung des Aluminiumoxids

Für den zweiten Fall (Abb. 4.7, Route 2) wurde zunächst eine Kante der CVD-beschichteten Probe entfernt, um einen Zugang zum Aluminiumoxid für die Säure zu ermöglichen. Da die Probenstücke nach der Abscheidung vollständig von einer Kohlenstoffschicht umgeben sind, kann das Templat zunächst nicht angegriffen werden. Die beschichteten Template wurden anschließend für bis zu 10 Tage je nach Probengröße in 50 %-iger Flusssäure aufbewahrt. Durch das Vorhandensein der oberen und unteren Kohlenstoffdeckschicht auf dem Templat kann das Aluminiumoxid nur langsam von der Seite herausgelöst werden und bietet der Säure nur eine geringe Angriffsfläche gegenüber Proben, die vor dem Ätzen zerkleinert oder deren Kohlenstoffdeckschicht(en) entfernt wurden. Nach dem Ätzvorgang wurden die Proben ebenfalls mit destilliertem Wasser, dann mit Methanol gewaschen. Durch das gezielte Belassen der Kohlenstoffdeckschichten konnte eine monolithische Struktur erhalten werden, die interessante Eigenschaften aufweist.



Diese Negativ-Kopie des Aluminiumoxids aus Kohlenstoff ist eine drei-dimensionale, selbsttragende und flexible Struktur (Abb. 4.9, Abb. 4.10). Die auf der oberen und unteren Aluminiumoxidseite abgeschiedenen Kohlenstoffschichten bilden Deckel aus, zwischen denen die ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren eingebettet sind.

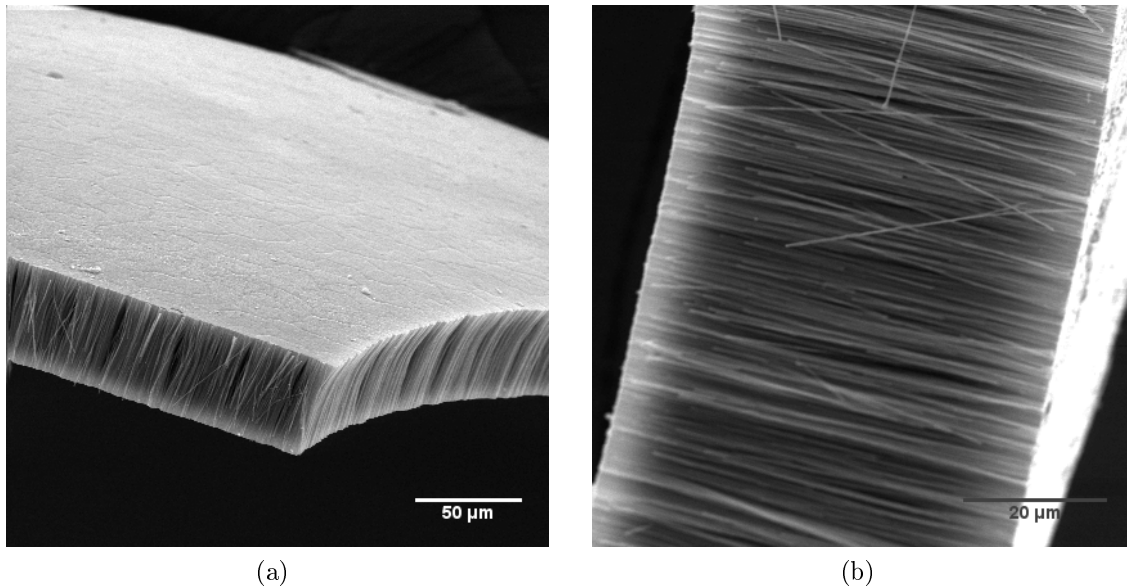


Abbildung 4.9: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme der monolithischen Kohlenstoffstruktur. Die offene Struktur aus Kohlenstoffnanoröhren ist die Negativ-Kopie des Aluminiumoxid-Templats. Die parallel angeordneten Kohlenstoffnanoröhren, die sich als Negativ-Replik der Poren ergeben, enden in einer oberen und unteren Kohlenstoffdeckschicht.

Die obere und untere Deckschicht der Struktur ist nicht getrennt von den Röhren, sondern Röhren und Deckschichten gehen durch den Herstellungsprozess bedingt ineinander über. Die Struktur kann mit einer Pinzette gehandhabt werden (Abb. 4.10) und zeigt eine bemerkenswerte mechanische Stabilität.

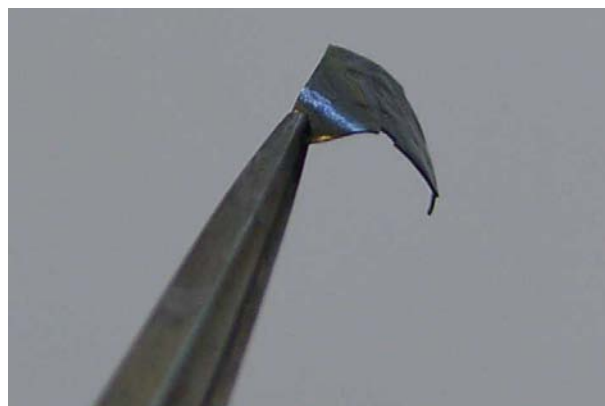


Abbildung 4.10: Monolithische CNT-Struktur in makroskopischen Dimensionen. Die hautartige, flexible Struktur aus Kohlenstoff kann mit einer Pinzette gehandhabt werden.



Neben dem schonenden Entfernen des Aluminiumoxids und dem Belassen der Deckschichten ist besonders die Art des abgeschiedenen Kohlenstoffs wesentlich für die strukturelle Stabilität aber auch für die mechanische Flexibilität der Struktur. Durch Optimierung der Abscheidungsbedingungen konnte die Struktur in makroskopischen Dimensionen von bislang  $3\text{ cm}^2$  erhalten werden.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass die Dicken der Deckschichten im Standardprozess näherungsweise der Dicke der Röhrenwände entsprechen. Ist die Wandstärke  $d_w$  der Röhren bekannt, kann die Masse der Struktur abgeschätzt werden (Gl. 4.6):

$$m_{Struktur} = \varrho \cdot V_{Struktur} = \varrho \left( \frac{\varepsilon d_{Probe}^2 (d_a^2 - (d_a - d_w)^2) \pi H}{4d_a^2} + \frac{n}{4} (1 - \varepsilon) d_{Probe}^2 \pi d_w \right) \quad (4.6)$$

Hierin bezeichnet  $n$  die Anzahl der vorhandenen Deckschichten ( $n = 1..2$ ). Bei Verwendung von typischen Dichten für Pyrokohlenstoff ( $\varrho \approx 1,8\text{ g/cm}^3$ ) und Templathöhen von  $60\text{ }\mu\text{m}$  ergeben sich Massen von etwa  $0,5$  bis  $1\text{ mg}$  je Quadratzentimeter, wobei die Masse der Deckschichten vernachlässigbar klein ist.

## 4.3 Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen

Im Folgenden wird eine Struktur aus dem Standardprozess (10 sccm Propylen, 10 sccm Argon, 10 min. bei 750 °C, Röhrendurchmesser nominell 200 nm, vgl. Kap. 3.2.4) mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht. Bereits die optische Betrachtung der Proben bei verschiedenen Temperaturen weist starke Unterschiede auf. Bei niedrigen Temperaturen von etwa 600-650 °C sind die beschichteten Aluminiumoxidproben matt schwarz und gehen im Temperaturbereich von 650-750 °C in eine glänzend schwarze bis silbrige Farbe über. Ab etwa 800 °C liegen silbrige, glänzende Proben vor. (Vgl. auch. Kap. 3.1.2)

Gerade die Proben aus dem Standardprozess im Übergangsbereich bei 750 °C weisen auf der gasseitigen Seite ("S1") eine schwarze-glänzende Oberfläche auf, während die Probe-seite, die dem Templat-Halter zugewandt ist ("S2"), einen leicht silbrig-glänzenden Anteil besitzt. Dies ist damit zu erklären, dass die Temperaturen auf dem Templat unterschiedlich sind. Während auf der Seite, die dem Templat-Halter zugewandt ist, eine höhere Temperatur durch direkten Kontakt mit dem Halter vorliegt, ist die Temperatur bei der gegenüberliegenden Seite aufgrund der Wärmeleitung durch das Templat und durch das Anströmen des zugeführten Gases erniedrigt. Durch die Temperaturen, aber auch durch Unterschiede in der Gasphasenzusammensetzung muss von Unterschieden in der Mikrostruktur ausgegangen werden, die bereits optisch sichtbar sind.

Vor allem elektronenmikroskopische Aufnahmen kombiniert mit Methoden der Elektronen- und Röntgenbeugung sowie Raman-spektroskopische Untersuchungen erlauben eine nähere Betrachtung der Kohlenstoffabscheidungen sowohl auf den ebenen Aluminiumoxid-oberflächen als auch in den Poren.

### 4.3.1 Raster-Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenbeugung

Die Morphologie der Röhren, ihre Dimensionen sowie ihre Anordnung kann durch hoch aufgelöste Raster-Elektronenmikroskopie erfasst werden. Diese wurde als Hauptcharakterisierungsmethode eingesetzt. Hierzu wurde ein Philips® FEG XL30 Elektronenmikroskop verwendet, das mit einem EDAX® Genesis Mikroanalysesystem (EDX) ausgestattet ist.

Je nach Gestalt der Poren können sich unterschiedliche Röhrenmorphologien ausbilden. Bei Verwendung von Aluminiumoxid mit durchgängigen Poren, bei dem die Barrierschicht vor der CVD entfernt wurde, kann sowohl die obere als auch die untere Deckschicht in Abhängigkeit von den Syntheseparametern zunächst als poröser Film hergestellt werden (Abb. 4.11 a), sodass das Innere der Kohlenstoffnanoröhren weiterhin

zugänglich ist.

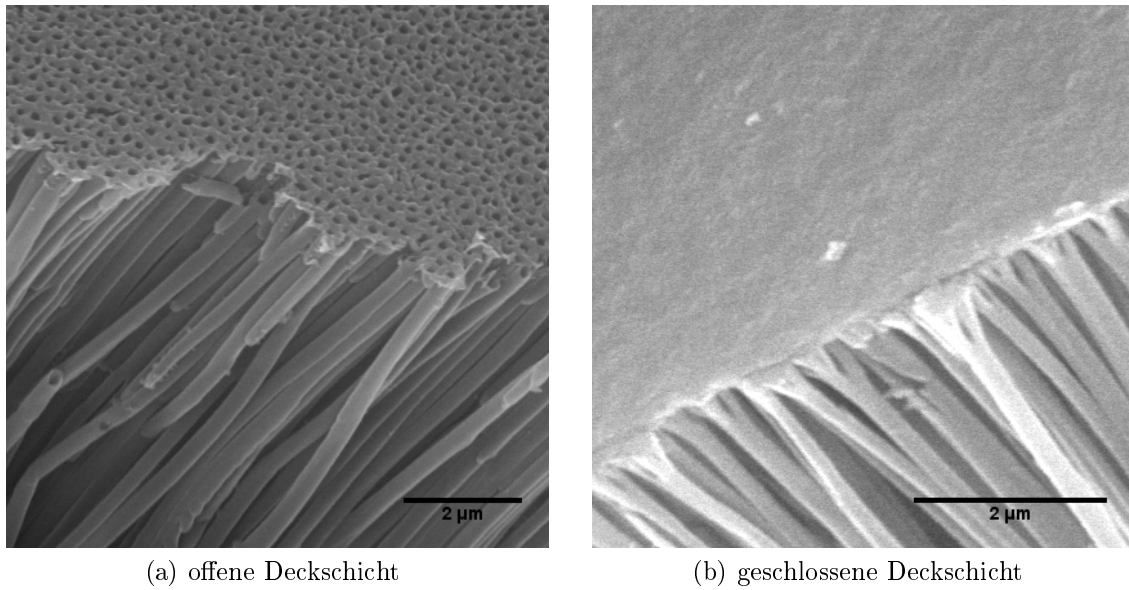
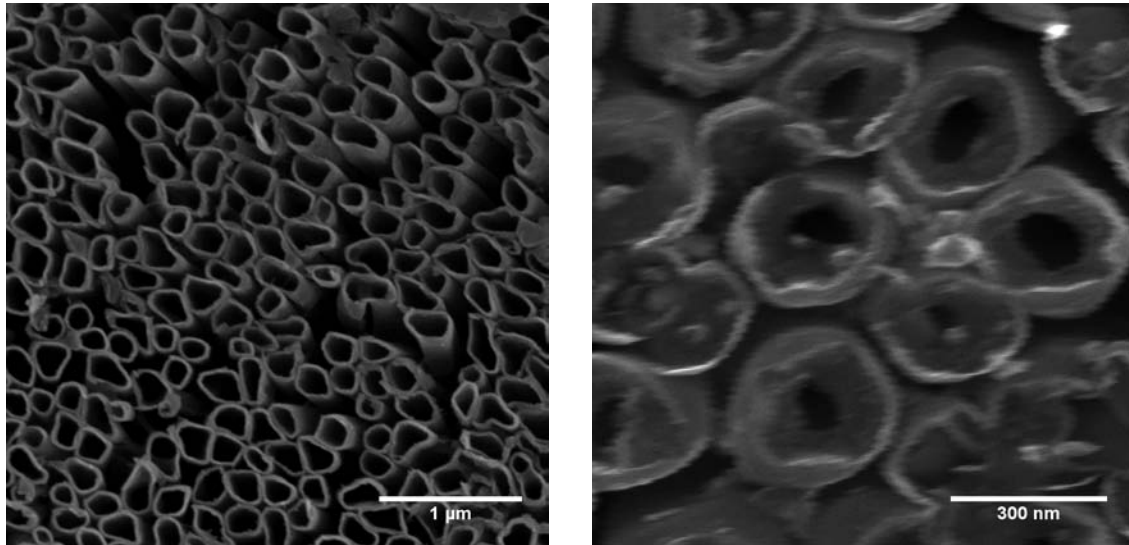


Abbildung 4.11: Kohlenstoffnanoröhren-Struktur mit nominellem Röhrendurchmesser von 200 nm. a) Nach 10-minütiger Kohlenstoffabscheidung im Standardprozess ist das Innere der Röhren weiterhin über die Deckschicht zugänglich. b) Die Kohlenstoffdeckschicht ist nach 20 Minuten geschlossen.

Wird dagegen Aluminiumoxid mit einer Barrierschicht verwendet, ergibt sich bei kürzeren Abscheidungszeiten eine poröse Kohlenstoffschicht auf der Seite, auf der die Poren geöffnet waren und eine durchgängige Kohlenstoffschicht auf der Barrierschicht.

Die Wandstärke der Röhren und der Deckschichten kann im CVD-Prozess in weiten Bereichen durch die Wahl der Abscheidungszeit variiert werden (Abb. 4.12). Dies resultiert entweder in Röhren mit dünnen oder dicken Wänden mit einem Durchmesser Verhältnis  $d_{\text{außen}}/d_{\text{innen}}$  bis etwa 4. Bei erhöhten Abscheidungszeiten sind die Poren durch die Kohlenstoffabscheidungen zugewachsen und es bildet sich eine geschlossene Deckschicht aus (Abb. 4.11b). In keinem Fall wurde eine Bildung von Stäben in den Poren beobachtet, da es zuvor zu einem Verschließen des Porenhalses durch Ausbildung einer durchgängigen Kohlenstoffdeckschicht kommt und so keine weiteren Pyrokohlenstoffvorläufer im Verlauf der CVD in das Röhreninnere eindringen können.



(a) Dünnwandige Röhren, Standardprozess, allerdings 6 statt 10 Minuten bei 750 °C.

(b) Dickwandige Röhren, Standardprozess, allerdings 20 statt 10 Minuten bei 750 °C.

Abbildung 4.12: Die Wandstärke der Röhren kann durch die Abscheidungszeit eingestellt werden. Zur Betrachtung der Röhren wurde die Kohlenstoffdeckschicht mit einem Sauerstoffplasma entfernt.

Zu weiteren Analysen wurde ein energiedispersives Röntgensystem (EDX) am Raster-Elektronenmikroskop genutzt. Hierbei erfolgt eine Punktanalyse der chemischen (elementaren) Zusammensetzung der abgerasterten Probenbereiche, die sich gegenüber anderen röntgengestützten Verfahren durch eine laterale Ausdehnung von nur wenigen Mikrometern auszeichnet. Das Spektrum einer Probe aus dem Standardprozess nach Entfernung des Aluminiumoxids ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

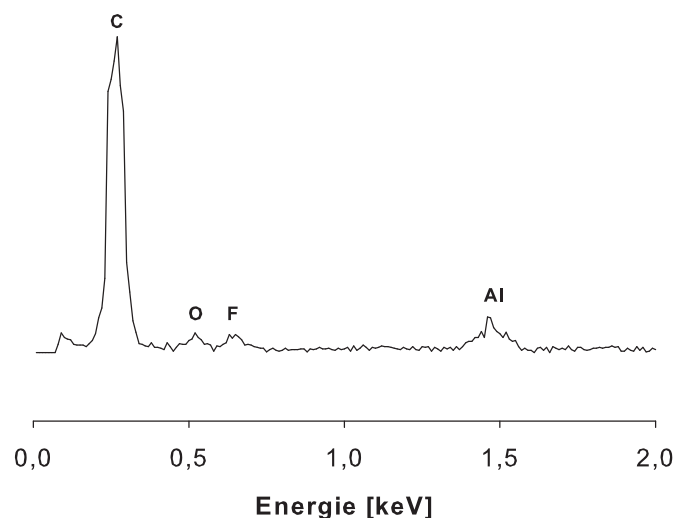


Abbildung 4.13: EDX-Spektrum einer Kohlenstoffprobe nach der säure-basierten Entfernung des Templat-Materials

Das nach dem Ätzen mit konzentrierter Flusssäure noch verbleibende Aluminiumoxid

beträgt etwa 0,25 At.% und zeigt eine nahezu vollständige Entfernung des Templat-Materials an.

Raster-Elektronenmikroskopische Aufnahmen erlauben einen guten Überblick über die Probe und lassen erste Schlussfolgerungen über das Röhren-Ensemble zu. Für eine genauere Untersuchung einzelner Röhren und Röhrenwände ist vor allem die hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie geeignet (Kap. 4.3.2).

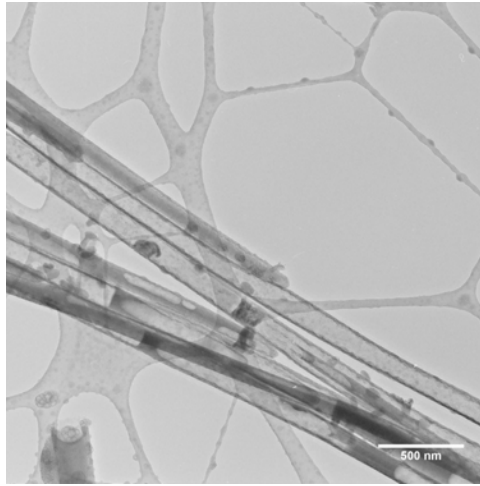
### 4.3.2 Transmissions-Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Die hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie bietet die beste Möglichkeit für eine genaue Bestimmung einzelner Röhreninnen- und Außendurchmesser und erlaubt weitere Aussagen über die Art des Kohlenstoffs, aus dem die Röhren aufgebaut sind. Für die Untersuchungen wurde ein Philips® CM 200 Mikroskop verwendet. Neben der reinen Bildinformation ist die Aufnahme von Beugungsbildern (Selected Area Electron Diffraction, SAED) mit Hilfe des Elektronenstrahls möglich. Beide Informationsquellen wurden für eine Betrachtung der hergestellten Röhren herangezogen.

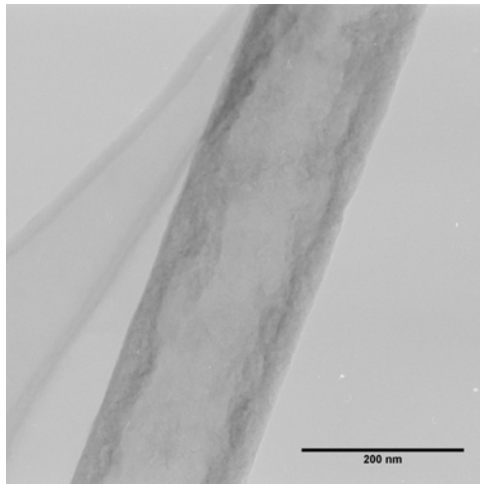
Die interne Struktur der Nanoröhren und ihre Dimensionen sind aus den Abbildungen 4.14 a bis c ersichtlich. Die Röhren, die durch die Abformung der Templat-Poren erzeugt werden, sind sehr gerade. Dies ist über katalytische Wachstumsprozesse nicht erreichbar. Weiterhin liegen aufgrund der verwendeten Methode keine Einkapselungen von Katalysatorpartikeln vor, wie sie bei katalytisch gewachsenen Röhren üblich sind. Hierdurch und durch die Möglichkeit einer porösen Deckschicht sind die Röhren in einem darauffolgenden Prozess auf ihrer vollen Länge befüllbar.

Abbildung 4.14 a zeigt, dass die Röhren, auf große Längen bezogen, eine bemerkenswert konstante mittlere Wandstärke besitzen. Jedoch ist bei näherer Betrachtung kleinerer Bereiche (Abb. 4.14 b) zu erkennen, dass die Wandstärke lokal schwankt. Wie in Kapitel 3.1.1 und 3.2.3 dargelegt, muss von einer komplexen Überlagerung der Abscheidungsbedingungen in den Poren ausgegangen werden. Durch die optimierten Bedingungen im Standardprozess konnte aber ein günstiges Gleichgewicht der einzelnen Reaktionen erreicht werden, das zu einer gleichmäßigen Abscheidung entlang der Porenachse führt.

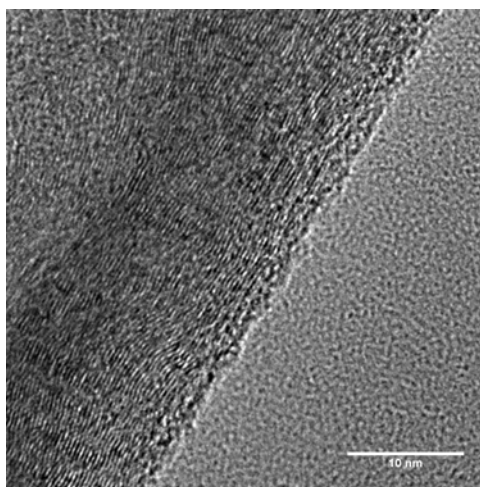
Eine hochaufgelöste Ansicht der Röhrenwand ist in den Abbildungen 4.14 c und 4.15 a gezeigt. Die parallel zur Röhrenachse verlaufenden Linien sind die Netzebenen des Kohlenstoffs und kennzeichnen Domänen graphitischer Ausdehnung. Am Ende jeder dieser Bereiche liegen Defekte vor, die einzelne graphitische Domänen unterbrechen.



(a) Mehrere nebeneinander liegende Röhren aus dem Templat-Verfahren. Die Röhren zeichnen sich durch eine konstante Wandstärke aus und verlaufen sehr geradlinig.



(b) Bei näherer Betrachtung der Röhren sind lokale Schwankungen der Wandstärke zu erkennen.



(c) Hochaufgelöste Aufnahme der Röhrenwand. Die parallel zur Röhrenachse verlaufenden Linien sind die Netzebenen der graphitischen Kohlenstoffbereiche.

Abbildung 4.14: Nähere Betrachtung der Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe transmissions-elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Die Bildanalyse transmissions-elektronenmikroskopischer Aufnahmen erlaubt eine Untersuchung der Dimensionen dieser graphitischen Bereiche.[104, 105, 106] Die Vorteile liegen hier in der quantitativen Auswertung komplexer graphischer Bildinformationen mit Hilfe von Bildanalyse-Algorithmen. Hierzu wird zunächst die Farbtiefe hochauflöster Bilder der Röhrenwand reduziert, die Bilder anschließend in ein 2-Farben-Bild (Bitmap) umgewandelt und die Bildinformation vektorisiert (sog. “Skelettieren”) (Abb. 4.15). Aus dem linienförmigen Kohlenstoffskelett können dann strukturelle Daten extrahiert werden.

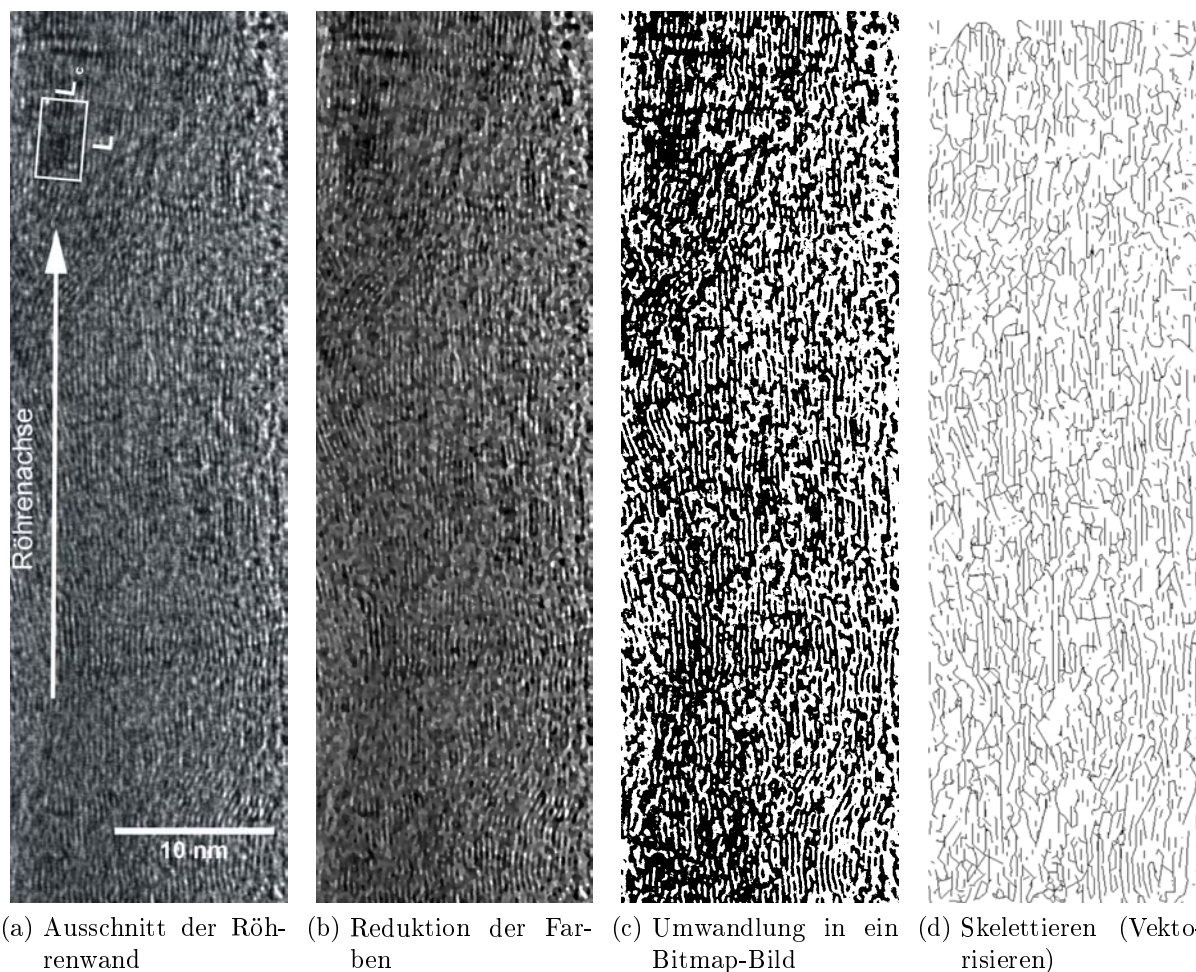


Abbildung 4.15: Graphische Bildanalyse durch sogenanntes Skelettieren ausgehend von einer transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahme einer Röhrenwand.

Für den vorliegenden Fall kann eine mittlere Saumlänge und somit laterale Ausdehnung der graphitischen Bereiche  $L$  in den Graphitlagen von 4,11 nm erhalten werden (Abb. 4.16).

Weitere strukturelle Informationen über die Textur des Kohlenstoffs sind mit Hilfe der Elektronenbeugung (SAED) möglich, mit der ein Beugungsmuster (Abb. 4.17) einer Kohlenstoffprobe erhalten wird. Die 002-Reflexe des Kohlenstoffs lassen eine direkte Aussage über die Verteilung graphitischer Bereiche zu, die zu einer zur Röhrenachse senkrecht

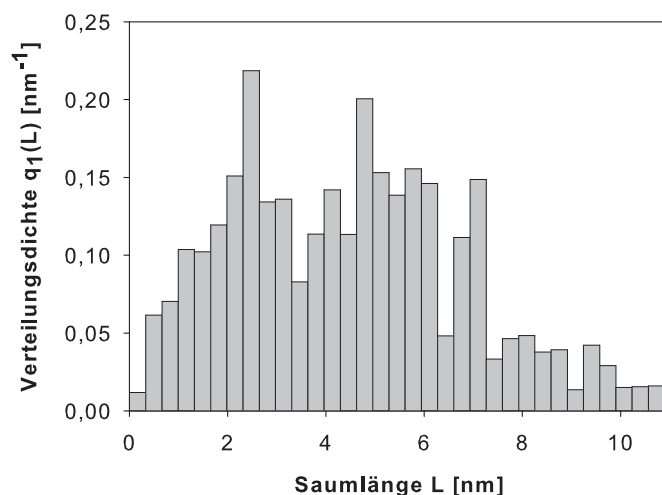


Abbildung 4.16: Längenverteilung der Saumlänge aus der Bildanalyse.

stehenden Achse gekippt sind. Somit kann durch den Öffnungswinkel der 002-Reflexe entlang des Debeye-Scherrer-Rings eine direkte Quantifizierung der Anisotropie der Probe erfolgen.[107]

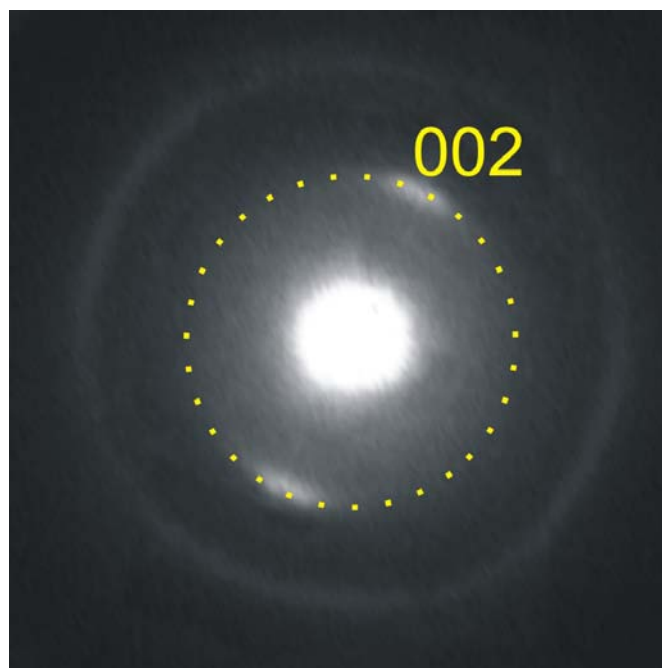
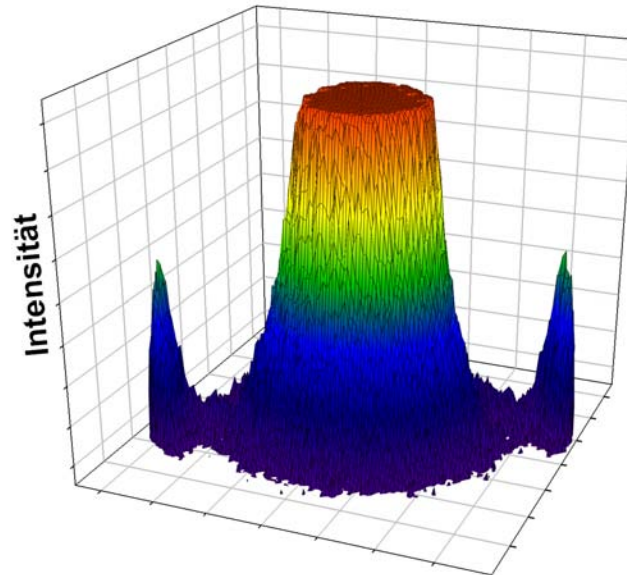


Abbildung 4.17: Beugungsbild der Röhrenwand mit Hilfe des SAED-Modus. Die 002-Reflexe besitzen eine bogenförmige Gestalt.

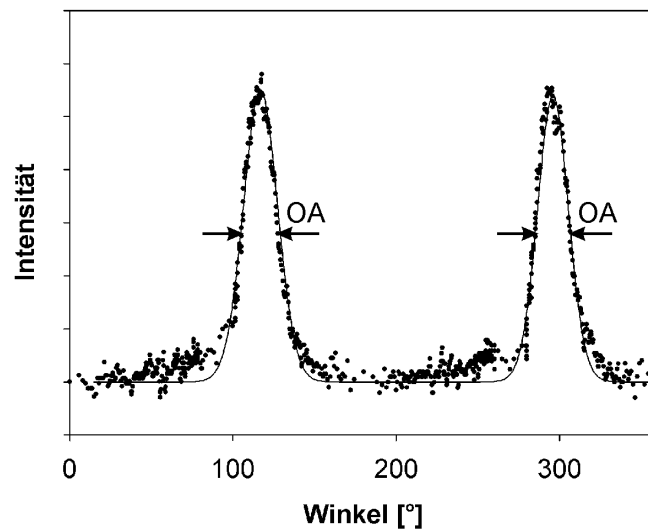
Hierzu wird zunächst die Intensitätsverteilung (Abb. 4.18 a) des Beugungsbildes ausgelesen. Anschließend wird das Höhenprofil der 002-Bögen ermittelt, indem die Intensität der 002-Reflexe in Umlaufrichtung ausgelesen wird (“Azimuth”) und als Funktion des Winkels dargestellt wird (Abb. 4.18 b). Die Halbwertsbreite der ermittelten Kurven wird als sogenannter Orientierungswinkel (OA) bezeichnet und stellt eine bevorzugte Orientierung der Kohlenstofflagen dar. Entsprechend der von Reznik und Hüttinger [96]



vorgeschlagenen Terminologie von Pyrokohlenstoffen (vgl. Kap. 3.1.2) korreliert der Orientierungswinkel direkt mit dem Grad der Texturierung. Bei einem Orientierungswinkel kleiner  $50^\circ$  wird hierbei von hoch-texturiertem Kohlenstoff gesprochen, ein Winkel von  $50$  bis  $80^\circ$  bezeichnet einen mittel-texturierten Pyrokohlenstoff. Winkel zwischen  $80$  und  $180^\circ$  werden für niedrig-texturierte Kohlenstoffe verwendet, wohingegen bei einem Orientierungswinkel von  $180^\circ$  ein isotroper Kohlenstoff vorliegt (vgl. Abb. 3.5).



(a) Intensitätsverteilung



(b) Azimuth-Plot

Abbildung 4.18: Ermittlung des Orientierungswinkels (OA) aus der Intensitätsverteilung des Beugungsmusters.

In der untersuchten Probe aus dem Standardprozess besitzt die Röhrenwand typische Orientierungswinkel von  $25^\circ$ . Für die Peak-Anpassung wurde eine doppel-symmetrische Gaussfunktion verwendet. Es kann somit von einem hoch-texturiertem Pyrokohlenstoff der Röhrenwände gesprochen werden (vgl. Kap. 3.1.2), bei dem eine hohe Ausrichtung

einzelner Graphit-Lagen vorliegt und sich graphitische Domänen über mehrere Nanometer ausdehnen.

### 4.3.3 Mikro-Raman-Spektroskopie

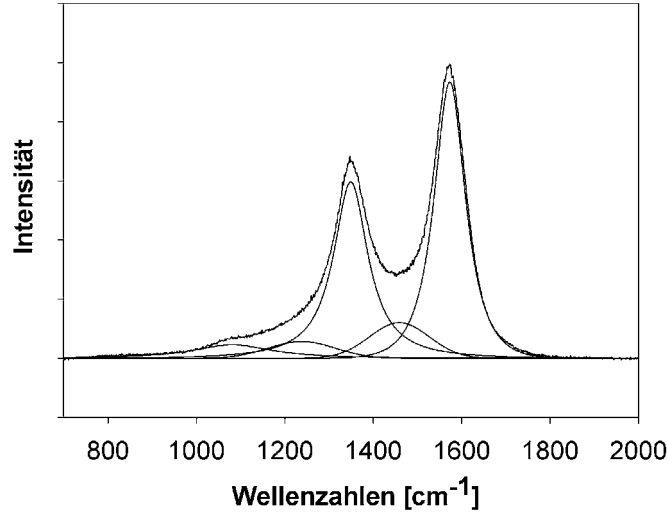
Neben den bisher gezeigten Methoden ist die Raman-Spektroskopie eine häufig benutzte Methode, um Kohlenstoffproben zu untersuchen. Dabei wird ein einfallender, monochromatischer Lichtstrahl inelastisch an einer Probe gestreut. Die hierdurch entstehenden Frequenzunterschiede des Streulichts zum eingestrahlten Licht entsprechen den für das Material charakteristischen Energien von Rotations-, Schwingungs-, und Phononprozessen, wobei die Intensität der Signale proportional zur Anzahl der Streu-Moleküle ist. Aufgrund der Empfindlichkeit der Raman-Signale gegenüber einer kurzreichweitigen Unordnung eignet sich das Verfahren gut zur Charakterisierung verschiedenster Kohlenstoffmaterialien, sodass Informationen über die Anwesenheit von kristallinen oder amorphen Bestandteilen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie erhalten werden können.

Pyrokohlenstoff-Schichten [108] besitzen typischerweise sowohl  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -hybridisierte Zustände, sodass das Verständnis der Raman-Spektroskopie von Pyrokohlenstoffen aus Erkenntnissen experimenteller und theoretischer Untersuchungen der Vibrations- und der elektrischen Eigenschaften von Diamant und Graphit [109] entwickelt werden konnte.

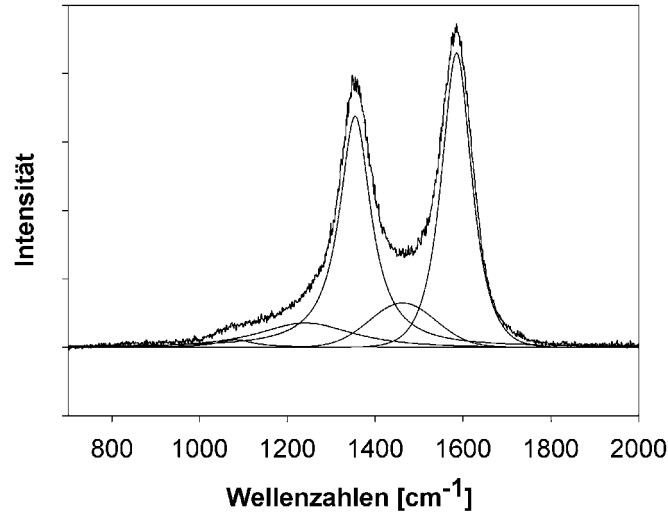
Während im  $sp^3$ -hybridisierten Diamant eine charakteristische Bande erster Ordnung bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  als scharfe Linie zu erkennen ist (D-Band), weist das Raman-Spektrum eines einzelnen hexagonalen Graphitkristalls eine Bande erster Ordnung bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G-Band) auf. Die Ausbildung einzelner Banden, aber auch ihre Breite lassen Rückschlüsse auf die Art und Anzahl der Defekte zu.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein HORIBA® Jobin Yvon HR800 Spektrometer bei einer Wellenlänge von 488 nm verwendet, um eine Probe aus dem Standard-Prozess (vgl. Kap. 3.2.4) zu analysieren. Von besonderem Interesse war hierbei das optisch unterschiedliche Erscheinungsbild der oberen ("S1") und unteren ("S2") Kohlenstoffdeckschicht (vgl. Einleitung Kap. 4.3).

In Abbildung 4.19 sind die Raman-Spektren der beiden Probenseiten gezeigt. Die Spektren weisen typische Banden eines polykristallinen, graphitischen Materials auf, was auch aus transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht. Trotz der optischen Unterschiede der beiden Seiten sind die Spektren zunächst von sehr ähnlicher Natur. Für die Interpretation der Spektren wurde neben dem D und G-Band das sogenannte D'' bei  $1470\text{ cm}^{-1}$  herangezogen. Weiterhin mussten Banden bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$  verwendet werden, um dem Anstieg und der Schulter der Spektren im Bereich von  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  gerecht zu werden.[107, 110, 111]



(a) Raman-Spektrum der Seite S1



(b) Raman-Spektrum der Seite S2

Abbildung 4.19: Raman-Spektren der beiden Kohlenstoffdeckschichten S1 und S2.

Zur mathematischen Anpassung wurden Voigt-Funktionen (Gl. 4.7) verwendet, die aus einer Kombination von Gauss- und Lorentzfunktion erhalten werden können. Dabei scheinen die Effekte, die anteilig zur Ausbildung einer reinen Gauss- und einer reinen Lorentzfunktion beitragen, bei spektroskopischen Messungen weitestgehend unabhängig.[112] Eine Voigt-Funktion kann über folgende Gleichung definiert werden:

$$y = \frac{a_0}{1 + a_3 \left( \frac{x-a_1}{a_2} \right)^2 \exp \left[ (1 - a_3) \frac{1}{2} \left( \frac{x-a_1}{a_2} \right)^2 \right]} \quad (4.7)$$

Der Parameter  $a_0$  bezeichnet dabei die Amplitude,  $a_1$  das Zentrum der Voigt-Funktion und  $a_2$  die Halbwertsbreite der Funktion. Der Parameter  $a_3$  liegt zwischen 0 und 1 und gibt eine Aussage darüber, inwieweit die Kurvenform über eine reine Gauss-Funktion ( $a_3 = 0$ ) oder eine reine Lorentz-Funktion ( $a_3 = 1$ ) beschrieben werden kann.[112]

Die Halbwertsbreite des D-Bandes, die mit strukturellen Defekten korreliert [107], ergibt für beide Seiten einen annähernd gleichen Wert ( $S1 = 93,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S2 = 90 \text{ cm}^{-1}$ ) und spricht für geringfügig weniger Defekte innerhalb der Graphitschichten und leicht schwächer gekrümmte Graphenschichten auf der Seite S2.

Eine weitere wichtige Kenngröße von Kohlenstoffproben stellt das Verhältnis von D- und G-Banden dar. Wird das Verhältnis der Amplituden der Banden betrachtet, so ergibt sich ein Wert  $A_D/A_G$  von 0,64 für S1 und ein erhöhter Wert von 0,78 für S2, während bei einer Betrachtung der integralen Intensitäten gerade das Gegenteil der Fall ist. Für S1 liegt hierbei ein Verhältnis  $I_D/I_G$  von 1,37 vor, während S2 ein Verhältnis von 0,98 aufweist. Dies kann nur mit den bei der Dekonvolution stärker ausgeprägten Banden im Fall von S2 gegenüber S1 erklärt werden, die unter dem D- und G-Band liegen. Eine verstärkte Ausbildung des D'-Bandes wird zum Beispiel amorphen Formen von  $sp^2$ -Kohlenstoffen zugeschrieben und mit interstitiellen Defekten in Verbindung gebracht.[113]

Die Parametrisierung zeigt für beide Seiten bei den Banden bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$  und  $1470 \text{ cm}^{-1}$  eine annähernd reine Gauss-Form, während die anderen Banden durch Lorentz-Funktionen beschrieben werden können.

Über das Verhältnis der integrierten Intensitäten des G- und D-Bandes ( $I_G/I_D$ ) kann schließlich eine Aussage über die Ausdehnung der Kristallite  $L$  in der Ebene in graphitischen Materialien getroffen werden.[114] Hierfür kann Gleichung 4.8 herangezogen werden.

$$L(nm) = 4,4 \frac{I_G}{I_D} \quad (4.8)$$

Für Seite S1 ergibt sich somit eine Kristallitgröße  $L$  (vgl. Abb. 4.15 a) von 3,21 nm und 4,49 nm für Seite S2. Die mittlere Kristallitgröße der Röhren aus den TEM-Untersuchungen (Kap. 4.3.2) liegt somit zwischen der der beiden Deckschichten. Dies kann auf einen nur geringen Oberflächen-Einfluss der Abscheidungsbedingungen in den 200 nm Poren sowie einen starken Einfluss der Abscheidungstemperatur hindeuten.

#### 4.3.4 Röntgenbeugungs-Analyse

Weitere strukturelle Parameter der Kohlenstoff-Proben können mit Hilfe der Position und der Halbwertsbreite des charakteristischen 002-Peaks aus einer Röntgenbeugungs-Analyse ermittelt werden. Für die Untersuchungen wurde ein STOE® Stadi P Pulver-Diffraktometer verwendet.

Ausgehend von der Bragg'schen-Gleichung

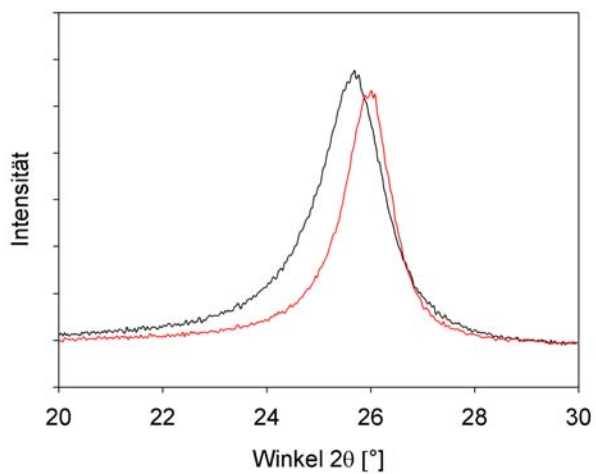
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.9)$$

kann der  $d_{002}$ -Abstand der Kohlenstoffnetzebenen ermittelt werden.  $\lambda$  bedeutet hierin die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ( $\lambda_{Cu} = 0,1542 \text{ nm}$ ).

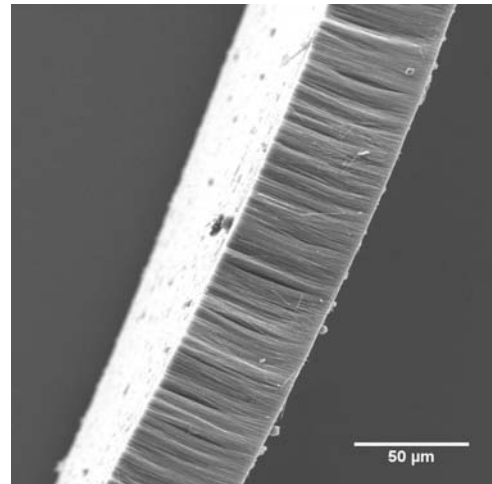
Mit Hilfe der Scherrer-Formel

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.10)$$

ist die Berechnung der Kristallitgröße  $L_c$  in Stapelungsrichtung (vgl. Abb. 4.15 a) möglich. In der Formel bedeutet  $B$  die Halbwertsbreite des Peaks. Für die gemessene Probe konnte ein Netzebenenabstand  $d_{002}$  von 0,3474 nm ermittelt werden, der typischerweise gegenüber idealem Graphit erhöht ist, und eine mittlere Kristallitgröße  $L_c$  von 6,18 nm. Die so erhaltene Kristallitgröße stellt eine gemittelte Aussage über die Röhrenwände dar, da die Masse der Deckschichten vernachlässigbar klein ist (Gl. 4.6).



(a) XRD-Profil des charakteristischen 002-Peaks. Schwarz: Probe wie hergestellt im Standardprozess. Rot: Probe nach Temperaturbehandlung bei 2000 °C.



(b) Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme, die eine völlige Intaktheit der Probe nach der Temperaturbehandlung anzeigt.

Abbildung 4.20: XRD-Profil vor und nach der Temperaturbehandlung sowie elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe nach der Temperaturbehandlung bei 2000 °C. Das Aluminiumoxid wurde zuvor entfernt.

Die Probe wurde anschließend im Vakuum bis 2000 °C getempert (Abb. 4.20 a). Es konnte sowohl eine Verschiebung des 002-Reflexes zu höheren Werten als auch eine Abnahme der Halbwertsbreite um 25 % bezogen auf die Halbwertsbreite des Ausgangsmaterials festgestellt werden. Beide Veränderungen sprechen für eine Erhöhung der Kristallinität nach der Temperaturbehandlung. Entsprechend den Gleichungen 4.9 und 4.10 resultierte ein erniedrigter 002-Netzebenenabstand von 0,3428 nm und eine erhöhte Kristallitgröße von 8,23 nm. Eine Verbesserung der Kristallinität durch Temperaturbehandlung, die letztendlich zu einer geraden und parallelen Ausrichtung der Netzebenen entlang der Röhrenachse führt, ist in der Literatur bekannt. Dies konnte sowohl für katalytisch gewachsene [115]

als auch für Kohlenstoffnanoröhren aus einem Templatwachstum [64] gezeigt werden. Da es sich bei den Röhren aus dem Templatwachstum in der Literatur um pulverartiges Material aus einzelnen Röhren handelte, konnte nach der Temperaturbehandlung eine Kappenbildung der zuvor beidseitig offenen Röhren verzeichnet werden. Bemerkenswert bei den vorliegenden Untersuchungen ist, dass die monolithische Struktur auch nach der Temperaturbehandlung in ihrer Gesamtheit erhalten blieb, da Röhren und Deckschichten ineinander übergehen.

# 5 Untersuchungen zum Anwendungspotential hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen

Eine besondere Schwierigkeit in der Anwendung von Kohlenstoffnanoröhren liegt in der skalenübergreifenden Integration dieser nano-dimensionalen Objekte und deren Überführung in mikroskopische Einheiten, die schließlich in makroskopisch dimensionierten Bauteilen eingesetzt werden können. Der Einsatz von CNTs in Anwendungseinheiten konnte bisher nur unzureichend realisiert werden, da häufig funktionelle Heterostrukturen fehlen, die eine Einbettung und Anwendung dieser Nano-Objekte erlauben.

Häufig werden Kohlenstoffnanoröhren hergestellt und aus einer Suspension heraus aufgebracht bzw. verwendet. Eine Ausrichtung und Anordnung der Röhren gestaltet sich dabei als schwierig. Anschließend werden entweder einzelne Röhren oder meistens ungeordnete Agglomerate von Röhren kontaktiert und so ihrem Einsatz zugeführt. Zwar ist die Manipulation von einzelnen Röhren zum Beispiel mit Hilfe von Raster-Kraftmikroskopen kombiniert mit lithographischen Prozessen grundsätzlich möglich, dies aber nur unter extremem Aufwand, was einen industriellen Einsatz solcher Methoden und damit die Verwendung dieser Materialien in alltäglichen Anwendungen bislang weitgehend verhindert. Eine präzise Kontrolle der Zusammensetzung und die Ankopplung der Röhren ist somit von größter Wichtigkeit für die Herstellung zuverlässiger, auf Nanomaterialien basierter Bauteile.[116]

## Top-Down oder Bottom-Up?

Herstellungsstrategien zur Erschließung von nanoskaligen Materialien beinhalten auf der einen Seite Methoden der Mikroelektronik in einer Top-Down-Strategie vor allem in Form lithographischer Verfahren zur gezielten Strukturierung. Auf der anderen Seite gestatten Verfahren der synthetischen Chemie in zunehmendem Maße die Herstellung komplexer Moleküle bis hin zu makromolekularen Einheiten und ermöglichen so, ausgehend von atomaren oder molekularen Vorläufern zum Beispiel durch Selbstorganisation, einen sogenannten Bottom-Up-Zugang zu nanoskaligen Systemen.

Beim Top-Down-Ansatz spielen vor allem photolithographische Verfahren eine Schlüsselrolle bei der stetigen Verkleinerung von Bauteilen, um deren Leistung und Integrationsdichte zu erhöhen. Bei der Anwendung der Photolithographie wird ein vorgegebenes Muster auf ein Substrat übertragen, indem das Substrat zunächst mit einem strahlungsempfindlichen Polymerfilm (resist) versehen wird, der über eine Maske nur an bestimmten Stellen bestrahlt wird. Dabei werden die physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Polymerfilms verändert, sodass die bestrahlten Stellen in weiteren Arbeitsschritten von den unbestrahlten differenziert werden können. Die Auflösung der lithographischen Projektion steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Üblicherweise wird das Verfahren in Form der optischen Projektions-Photolithographie verwendet. In Spezialanwendungen kommen allerdings auch Röntgenstrahlen oder hochenergetische Elektronenstrahlen zum Einsatz.[117]

Dem gegenüber steht der sogenannte Bottom-Up-Ansatz, bei dem versucht wird, Baugruppen ausgehend von atomaren oder molekularen Komponenten aufzubauen. Die ultimative Bottom-Up-Technologie stellt die Manipulation einzelner Atome zur Synthese größerer Einheiten dar. Dies konnte, allerdings für nur sehr beschränkte Stoffsysteme, mit Hilfe der Spitze von Raster-Tunnel-Mikroskopen bereits erreicht werden.[118] Daneben ist die Bildung von zwei- und drei-dimensionalen Strukturen möglich, indem die Neigung von Systemen zur Selbstorganisation hin zu Dendrimern [119], Clustern oder molekularen Stäben [120] ausgenutzt wird. Eine Selbstorganisation wird aber von chemischen und physikalischen Eigenschaften gesteuert und kann nur in bestimmten Bereichen variiert werden. Unter den Bottom-Up-Methoden stellt die Templatsynthese, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, eine günstige Möglichkeit hinsichtlich der einsetzbaren Stoffe dar.

Kohlenstoffnanoröhren sind typische Vertreter von Nano-Objekten, die über einen Bottom-Up-Ansatz hergestellt werden und sind aufgrund ihrer Geometrie derzeit nicht über Top-Down-Ansätze zugänglich. Damit unterliegen sie wie eine Vielzahl weiterer nanodimensionierter Systeme aus dem Bottom-Up-Ansatz den Problemen einer einfachen Anordnung und Organisation einzelner Nanoelemente.



Eine Lösung des Problems und damit eine Integration von Nano-Objekten in Anwendungen scheint nur mit einer Hybrid-Technologie [116] denkbar, bei der die Ansätze aus der synthetischen Chemie (Bottom-Up) mit konventionell etablierten Verfahren aus der Mikroelektronik (Top-Down) vereint werden, um sich gegenseitig zu ergänzen und so synergetische Effekte hervorzurufen.

Die in Kapitel 4.2 vorgestellten geordneten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen werden über einen Bottom-Up-Ansatz hergestellt, bieten durch ihre monolithische Natur gleichzeitig aber auch eine gute Handhabung und somit Integrations- und Kontaktierungsfähigkeit für Top-Down-Technologien. Um neue Anwendungsmöglichkeiten von Kohlenstoffnanoröhren und von den hergestellten Strukturen aufzuzeigen, werden in den folgenden Kapiteln verschiedene Einsatzbereiche der Strukturen diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, um das Potential dieser geordneten CNT-Strukturen für Funktionsanwendungen zu erarbeiten:

Dazu zählen

- Entwicklung neuartiger Kompositmaterialien (Kap. 5.1)
- Bau eines nanostrukturierten Mikroreaktors (Kap. 5.2)
- Einsatz als artifizielle biomimetische Haftsysteme (Kap. 5.3)
- Aufbau neuer Sensor-Architekturen (Kap. 5.4)

auf der Basis geordneter Kohlenstoffnanoröhren.

## 5.1 Neuartige Komposit-Materialien

### 5.1.1 Hintergrund

In vielen Bereichen weisen Kombinationen von Materialien aus mehreren Materialgruppen besondere Eigenschaften auf, da sie andere Werkstoffeigenschaften als die einzelnen Komponenten besitzen. Es wird von sogenannten Verbundwerkstoffen oder Kompositen gesprochen. Unter Komposit-Materialien werden Materialien verstanden, die aus mindestens zwei Materialien bestehen. Für die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe sind sowohl stoffliche Eigenschaften als auch die Geometrie und Anordnung der einzelnen Komponenten von großer Bedeutung. Insbesondere spielen Größeneffekte oft eine Rolle. Nanokomposite im Speziellen bezeichnen Komposit-Materialien, bei denen eines der Verbundmaterialien Dimensionen im Nanometerbereich besitzt und sich durch eine bestimmte, wiederholte Anordnung der nanoskaligen Phase in der Struktur des Komposits auszeichnet.

### 5.1.2 Kohlenstoffnanoröhren/Aluminiumoxid-Komposite

Durch die Verwendung von Materialien, die mit Kohlenstoffnanoröhren verstärkt wurden, konnten bereits eine verbesserte mechanische Stabilität und veränderte physikalische Eigenschaften von Keramik- und Polymerkompositen gezeigt werden bei gleichzeitig extrem niedriger Masse der Röhren.[121, 122, 123, 124] Bereits ein geringer Anteil von Röhren im Komposit kann dabei günstige Eigenschaften erzeugen, die die Wirtsmatrix selbst nicht besitzt.

Methoden zur Herstellung von Aluminiumoxid-Keramiken, die mit Kohlenstoffnanoröhren verstärkt werden, beinhalten Syntheserouten ausgehend von Mischprozessen molekularer Vorläufer [122], die Verwendung von Sol-Gel-Prozessen [123] oder den Einsatz oberflächenbehandelter CNTs mit kolloidalen Aluminiumoxidpulvern zur Verbesserung der Zwischenphase-Eigenschaften zwischen Keramik und CNTs.[124]

Bislang war es vor allem schwierig, eine gute Verteilung der Röhren im Wirtsmaterial zu erreichen und die Röhren auszurichten. Insbesondere die Bildung von Clustern und Agglomeraten muss aber in Kompositen verhindert werden, denn nur eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Röhren in der Wirtsmatrix erlaubt, eine isotrope Veränderung der resultierenden Materialeigenschaften gezielt zu steuern.

Zur Dispergierung einzelner Nanoröhren in der Matrix und Verhinderung von Aggregatbildungen müssen zumeist hohe Scherkräfte zum Beispiel durch Rühren aufgebracht werden, die zu einer Beschädigung der Nanoröhren führen können. Weiterhin kann die Verarbeitung von Nanoröhren-Kompositen aufgrund von ungünstigen Fließeigenschaften zu Schwierigkeiten führen.[125] Zum Ausrichten der Röhren, vor allem in Form von Polymerkompositen, werden daneben häufig magnetische Felder [126, 127] verwendet.

Die in Kapitel 4.2 hergestellten Kohlenstoffnanoröhren in Aluminiumoxid stellen Nanokomposite dar. Abbildung 4.8a und Abbildung 5.1 zeigen die Kohlenstoffröhren aus dem CVD-Prozess, die durch das Templat parallel angeordnet sind und bei denen das Innere der Röhren nach der Synthese weiterhin zugänglich ist. Die Zwischenphase zwischen Kohlenstoffnanoröhren und Aluminiumoxid ist günstig, da die Röhren direkt im Aluminiumoxid eingebettet sind und sich nicht an der Grenzfläche zwischen einzelnen Körnern befinden, wie es häufig bei der Verarbeitung von Keramikpartikeln mit Kohlenstoffnanoröhren der Fall ist. Die Verbindung zwischen Keramik und CNTs stellt zumeist das Hauptproblem bei der Herstellung von CNT-Keramik-Kompositen dar, bei denen die mechanischen Eigenschaften des Komposit-Materials gesteigert werden sollen.[122] Daneben kann durch die Erzeugung der Röhren im Templat eine Agglomeration der einzelnen Kohlenstoffnanoröhren verhindert werden, da durch das umgebende Aluminiumoxid der Abstand zwischen den Röhren vordefiniert ist, der durch die Gestalt des Templats, speziell durch Porendurchmesser und Porosität, bestimmt ist.

Abbildung 5.1 zeigt Kohlenstoffröhren, die aus der keramischen Matrix heraustreten. Die Probe wurde im Standardprozess (vgl. Kap. 3.2.4) hergestellt und anschließend an der Kante gebrochen. Solche überstehenden Röhren können für sogenannte “bridging”- und “pull-out”-Mechanismen zwischen zwei Körnern von Vorteil sein.[128, 129] Die Bruchzähigkeit von sprödem Material kann durch die in Abbildung 5.1 gezeigte Morphologie erhöht werden, indem Energie bei der Rissausbreitung dazu aufgewendet werden muss, um die Kohlenstoffröhren, die sich an der Grenzfläche zwischen zwei Körnern verhaken, zu lösen oder um einzelne Röhren aus der Matrix herauszuziehen.

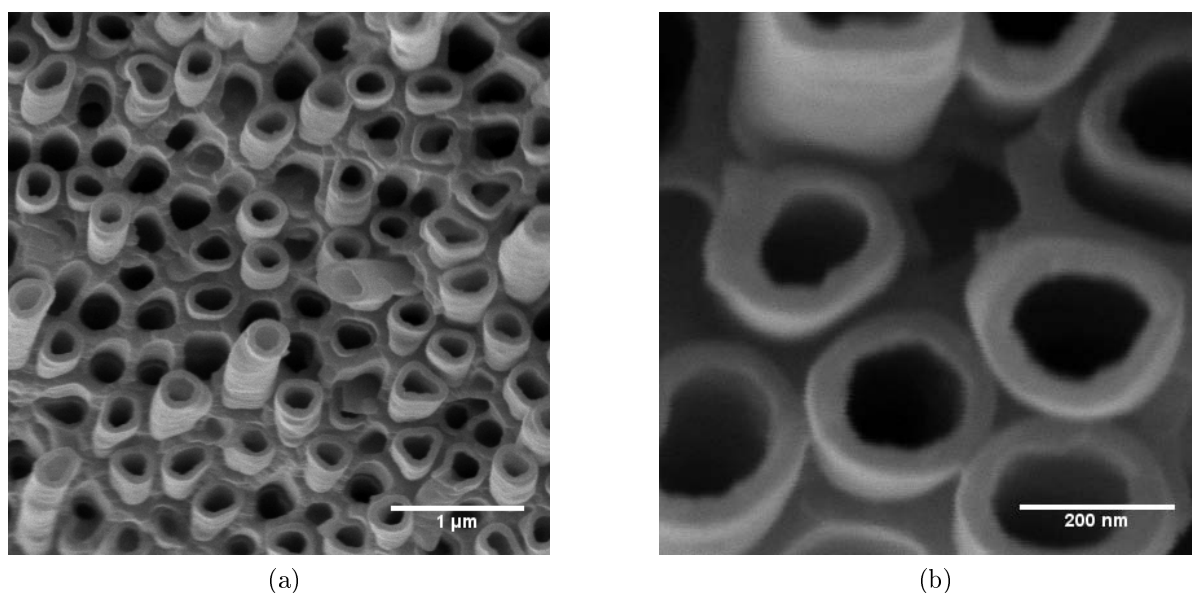


Abbildung 5.1: CNTs in Aluminiumoxid. Der Röhrenabstand ist durch den Porenabstand vorgegeben. Einzelne Röhren treten aus der Keramik heraus.

Kohlenstoffnanoröhren, die in porösem Aluminiumoxid erzeugt wurden, sind der Li-

teratur bekannt. Allerdings liegen keine Messungen über das mechanische Verhalten als Komposit-Material vor. Zum einen kann bei diesem Zugang von der Möglichkeit einer Erhöhung des Massenanteils der Röhren in der keramischen Wirtsmatrix gegenüber anderen Methoden ausgegangen werden, ohne dass eine Agglomeration von Röhren stattfindet. Zum anderen würde ein Sinterprozess einzelner, so hergestellte Körner zu einem global isotropen Material führen, das allerdings im einzelnen Korn ein lokales, anisotropes Verhalten durch die parallele Anordnung der Kohlenstoffnanoröhren aufweist. Dieser Komposit-Typ ist der Literatur bisher unbekannt.

Die in den Poren hergestellten Röhren stellen somit an sich bereits ein interessantes Nanokomposit dar, das aber auch als Basismaterial für die Herstellung weiterer Materialien dienen kann.

### 5.1.3 Substitution des Aluminiumoxids in einem CNT/Aluminiumoxid-Komposit durch zweifache Templatisierung

Ausgehend vom Aluminiumoxid/CNT-Komposit (vgl. Kap. 4.2) wurde ein zweiter Templatisierungsschritt durchgeführt, um neuartige CNT-verstärkte Keramiken und Metalle zu erzeugen. In beiden Fällen wurde das Aluminiumoxid/CNT-Komposit zunächst mit einer Hülle aus Acrylat-Polymer versehen, um den Innenraum der Röhren im Verlauf der zweiten Templatisierung zu schützen (Abb. 5.3). Das Acrylat-Polymer wurde dann lokal von der Seite geöffnet bevor das Aluminiumoxid durch Auflösen in konzentrierter Flusssäure entfernt wurde. Als Materialien für den zweiten Templatisierungsschritt wurde zum einen das kommerziell erhältliche Polyureasilazan Ceraset® (Abb. 5.2), das als keramischer Vorläufer für SiC-Keramiken [130] dient, eingesetzt. Zum anderen wurde ein elektrochemischer Ansatz gewählt, bei dem über eine elektrolytische Abscheidung metallisches Nickel um die Röhren erzeugt wurde.

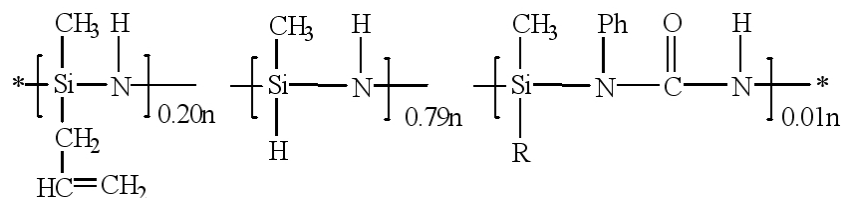


Abbildung 5.2: Struktur des kommerziellen SiC-Vorläufers Ceraset®

Für die erste Route wurde der partiell geöffnete, acrylat-umhüllte Kohlenstoffmonolith für drei Wochen im prä-keramischen Vorläufer belassen, da der Vorläufer eine hohe Viskosität besitzt und nur langsam in die Räume zwischen den einzelnen Röhren eindringen kann. Nach Entnahme des infiltrierten Kohlenstoffmonoliths aus dem Vorläufer wurde

die Probenoberfläche vom anhaftenden Ceraset® befreit. Anschließend wurde eine Vernetzung des prä-keramischen Polymers für drei Stunden unter Argonatmosphäre bei 350 °C durchgeführt. Die Proben wurden schließlich bei einer Temperatur von 1000 °C für zwei Stunden behandelt, um die Keramik zu erhalten.

Für den elektrochemischen Ansatz wurde zunächst eine elektrische Zuleitung mit Hilfe eines Punktes Leitsilber auf der oberen Kohlenstoffdeckschicht des Aluminiumoxid/CNT-Komposits fixiert bevor die Struktur mit dem Acrylat eingehüllt wurde (Abb. 5.3). Die elektrochemische Nickelabscheidung wurde ausgehend von einer Nickelsalz-Lösung [131] mit einer Stromstärke von 0,2 mA durchgeführt.

Während die erste Route in einer mit Kohlenstoffnanoröhren verstärkten porösen Keramik resultierte, führte die zweite Route zu einem mit Kohlenstoffnanoröhren verstärkten Metall, bei dem das Material, das die Kohlenstoffnanoröhren umgibt, die Morphologie des ursprünglichen Aluminiumoxid-Templats nachahmt.

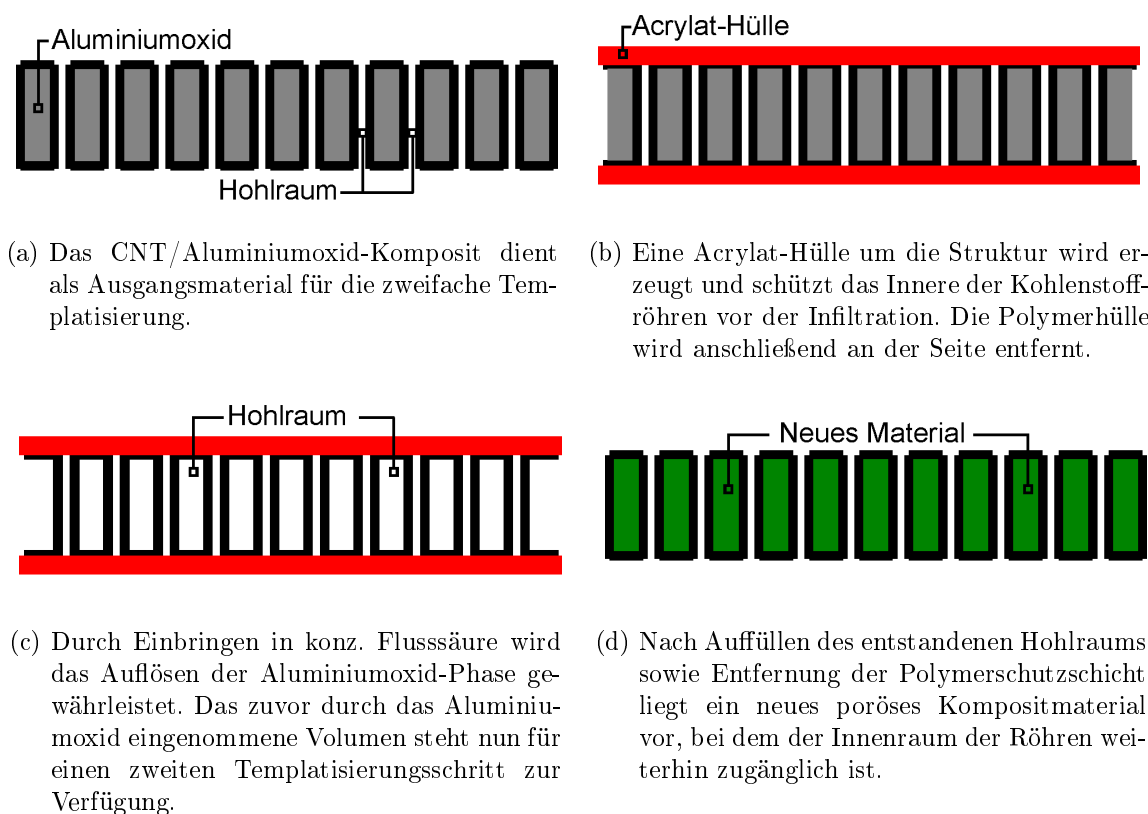


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der zweifachen Templatisierung.

Abbildung 5.4 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen Strukturen nach der zweiten Templatisierung. Sowohl die durch Ceraset® als auch die durch Nickel vermittelte Route führte zur Ausbildung kohlenstoffnanoröhren-verstärkter Materialien, bei denen der Innenraum der Kohlenstoffröhren weiterhin zugänglich ist. Im Fall der Keramik zersetzt sich das Acrylat-Polymer, das die Struktur umhüllt, bereits bei der Vernetzung und war nach der Temperaturbehandlung bei 1000 °C vollständig entfernt. Im

Fall der Nickel-Route wurde dieses mit Aceton entfernt, da keine Temperaturbehandlung notwendig war, um das Kompositmaterial zu erzeugen.

Die Poren besitzen nach der Erzeugung der keramischen bzw. metallischen Matrix in beiden Fällen eine leicht veränderte Gestalt mit einer stärker ausgeprägten polygonalen Form gegenüber den runden Poren des anfänglich eingesetzten Aluminiumoxid-Templats.

Abbildung 5.5 zeigt EDX-Spektren der beiden hergestellten Komposit-Materialien. Neben den charakteristischen und ausgeprägten Signalen für Kohlenstoff und Silicium im Fall des prä-keramischen Vorläufers sowie Kohlenstoff und Nickel im Fall der elektrolytischen Nickelabscheidung ist in beiden Proben Sauerstoff zu verzeichnen. In beiden Fällen kann von Hydroxy- und Carbonyl-Gruppen auf der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren ausgegangen werden. Weiterhin besitzt Ceraset® eine hohe Reaktivität gegenüber Spuren von Wasser oder Hydroxy-Gruppen, die sich an Defektstellen der Kohlenstoffoberfläche befinden. Bei Nickel ist die Belegung mit Sauerstoff durch die Abscheidung des Metalls aus wässriger Lösung sowie unter aeroben Bedingungen für die Sauerstoffkontamination ausschlaggebend.

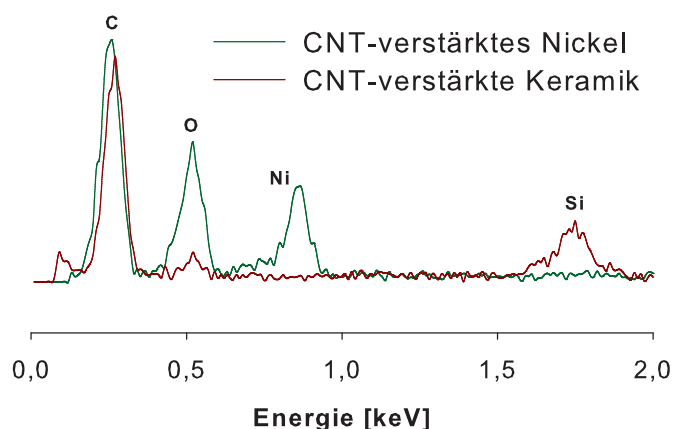
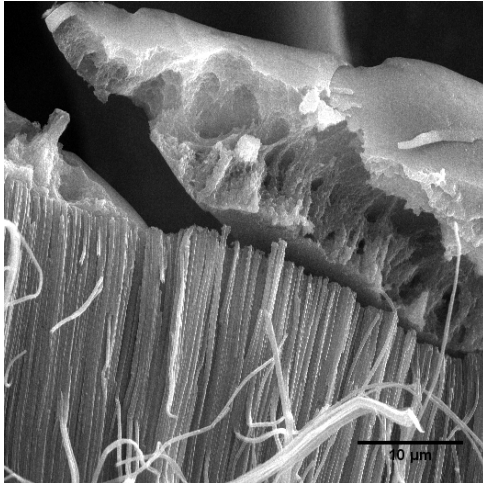
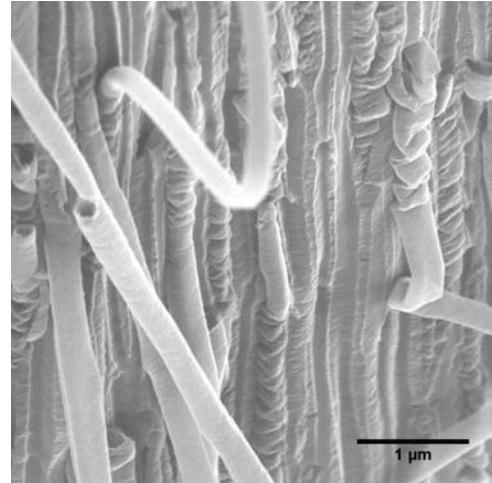


Abbildung 5.5: EDX-Spektren der beiden mit Kohlenstoffnanoröhren verstärkten Komposit-Materialien

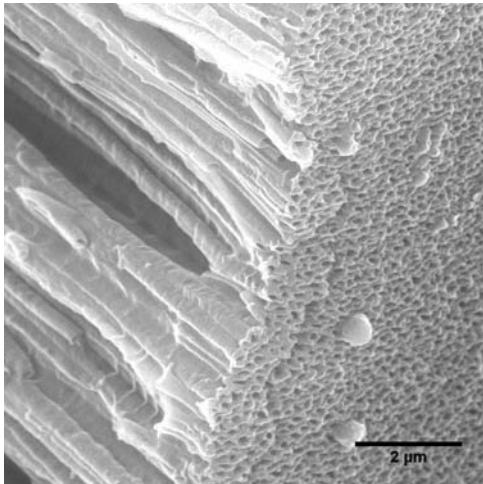
Durch die Möglichkeit, dass der Innenraum der Röhren nach der Herstellung der binären Kompositmaterialien weiterhin zugänglich ist, kann dieser in einem weiteren Schritt durch ein drittes Material gefüllt werden, um so zum Beispiel ternäre Hybridmaterialien herzustellen, die eine ein-dimensionale alternierende Morphologie besitzen. Neben dem Einsatz als Komposit bietet das hergestellte Material interessante Anwendungseigenschaften auf den Gebieten der Katalyse, Sensorik oder Trenntechnik. Zudem können die Kohlenstoffstrukturen durch oxidativen Abbau unter Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 700 °C vollständig entfernt werden, wenn nur das poröse Metall oder die poröse Keramik mit definierter und kontrollierbarer Struktur gefordert ist. Diese sind über andere



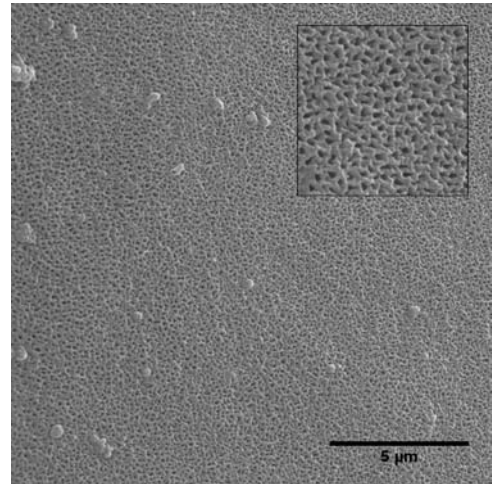
(a) Durch die Temperaturbehandlung bei der Vorvernetzung des prä-keramischen Polymers löst sich die schützende Polymerschicht von der Oberfläche.



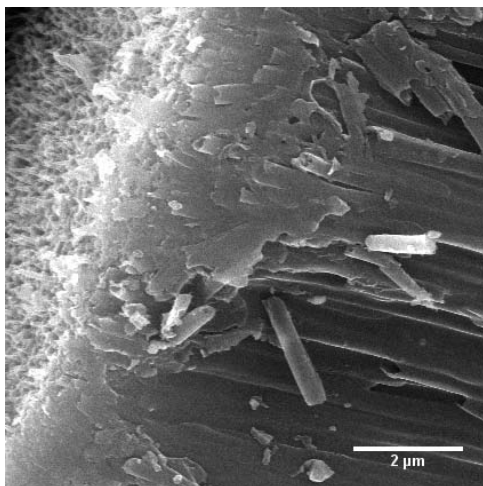
(b) Der Zwischenraum der CNTs wird durch die neue Keramik eingenommen.



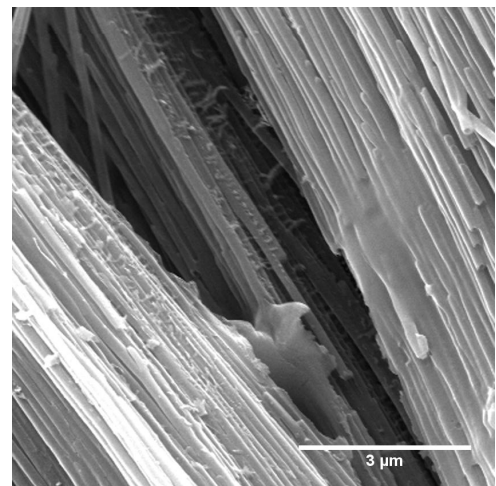
(c) Die Gestalt der neuen Keramik nach der Hochtemperaturbehandlung entspricht der des ursprünglichen Aluminiumoxids.



(d) Die Poren der neuen Komposite sind weiterhin zugänglich und besitzen eine verstärkt polygonale Geometrie.



(e) Der Zwischenraum der CNTs wird durch Nickel eingenommen.



(f) Nickelabscheidung um die Kohlenstoffnanoröhren

Abbildung 5.4: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen der neuartigen Kompositmaterialien. a)-d) kohlenstoffnanoröhren-verstärkte Keramik. e)+f) kohlenstoffnanoröhren-verstärktes Metall.

synthetische Wege nur schwer zugänglich.

### 5.1.4 Aluminiumoxid-Gradientenmaterialien

Während das poröse Aluminiumoxid unmittelbar nach der Herstellung hauptsächlich aus einem Phasengemisch aus orthorombischem Boehmit ( $\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) sowie monoklinem Gibbsit ( $\alpha - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) besteht (vgl. Kap. 4.1), erfolgt bei höheren Temperaturen eine Umwandlung der Keramik in die Phasen  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta - Al_2O_3$  bis schließlich  $\alpha - Al_2O_3$  (Korund) erhalten wird.[132] Diese Phasenumwandlungen sind von einer starken Änderung der Löslichkeit des Materials in Säuren und Laugen begleitet, die für die Synthese aluminiumoxid-verstärkter Kompositmaterialien mit Gradientenstruktur ausgenutzt wurde.

Hierzu wurde ausgehend vom porösen polykristallinen Aluminiumoxid zunächst eine Kohlenstoffschicht auf der oberen Deckschicht und in den Poren des Materials entsprechend dem Standardprozess (vgl. Kap. 3.2.4) bei 750 °C abgeschieden. Anschließend wurde das Komposit unter reinem Argon und ohne die Verwendung von Propylen im CVD-Reaktor bei 850 °C getempert.

Durch die Temperaturverteilung im Reaktorkopf (Abb. 3.8, Abb. 3.10) ist von einer erhöhten Temperatur der Aluminiumoxidseite auszugehen, die auf der porösen Kohlenstofffläche des Kopfes aufliegt. Dagegen liegt eine erniedrigte Temperatur der Aluminiumoxidseite vor, die dem auftreffenden Gasstrom zugewandt ist. Dieser Sachverhalt führte zu einer schichtförmigen Phasenumwandlung des Aluminiumoxids und Ausbildung einer Phase, die auch nach einer mehrtägigen Behandlung in konzentrierter Flusssäure nicht mehr aufgelöst werden konnte (Abb. 5.6).

Nach einer anfänglichen Temperaturbehandlung von 4 Minuten bei 850 °C lag zunächst eine unlösliche Aluminiumoxidschicht von etwa 2  $\mu m$  vor (Abb. 5.6 a). Diese schreitet bei Erhöhung der Zeit der Temperaturbehandlung parallel zur Aluminiumoxidoberfläche fort (Abb. 5.6 b). Es kann davon ausgegangen werden, dass die hohe thermische Leitfähigkeit der Kohlenstoffröhren im Templat hierbei einen entscheidenden Beitrag leistet. Die Dicke der unlöslichen Schicht betrug nach 8 Minuten etwa 20  $\mu m$ . Wurde dagegen eine Temperaturbehandlung von über 20 Minuten durchgeführt, stellt sich die Phasenumwandlung im gesamten keramischen Material ein, sodass ein Entfernen des Aluminiumoxids mit konzentrierter Flusssäure nicht mehr möglich war (Abb. 5.6 d).

Dieses Verhalten wurde schließlich dazu verwendet, um ein Sandwichmaterial aus Aluminiumoxid zu generieren, das die parallel angeordneten Kohlenstoffröhren umgibt. Dafür wurde die Probe nach einer ersten Temperaturbehandlung für 8 Minuten entnommen und die Seite, die zuvor dem eintreffenden Gasstrom zugewandt war, nun auf die poröse Kohlenstofffläche des Kopfes (vgl. Abb. 3.8) gebracht und erneut getempert. Die erhaltene Struktur nach der zweiten Temperaturbehandlung von 8 Minuten stellt Abbildung 5.6 c dar.



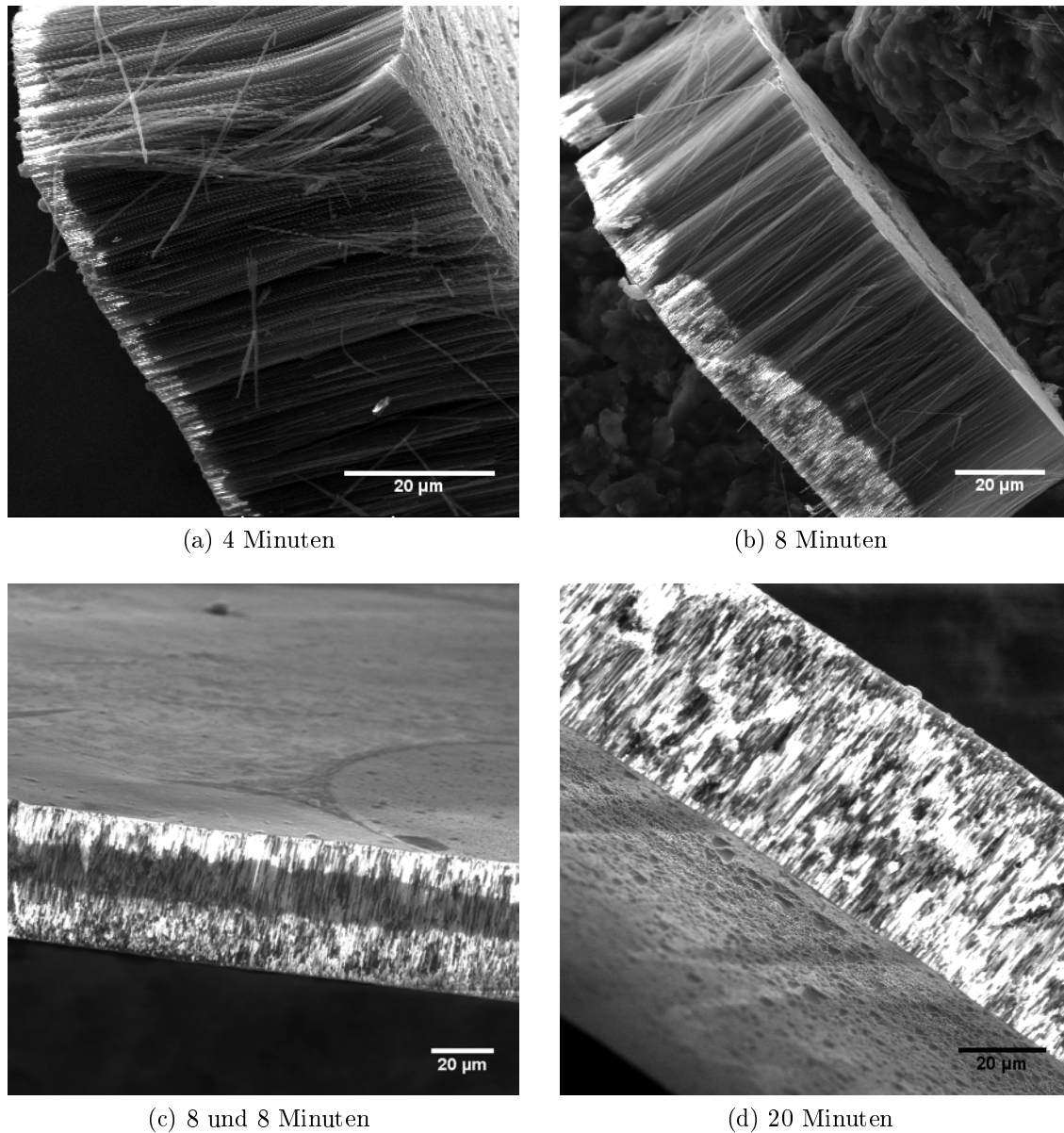
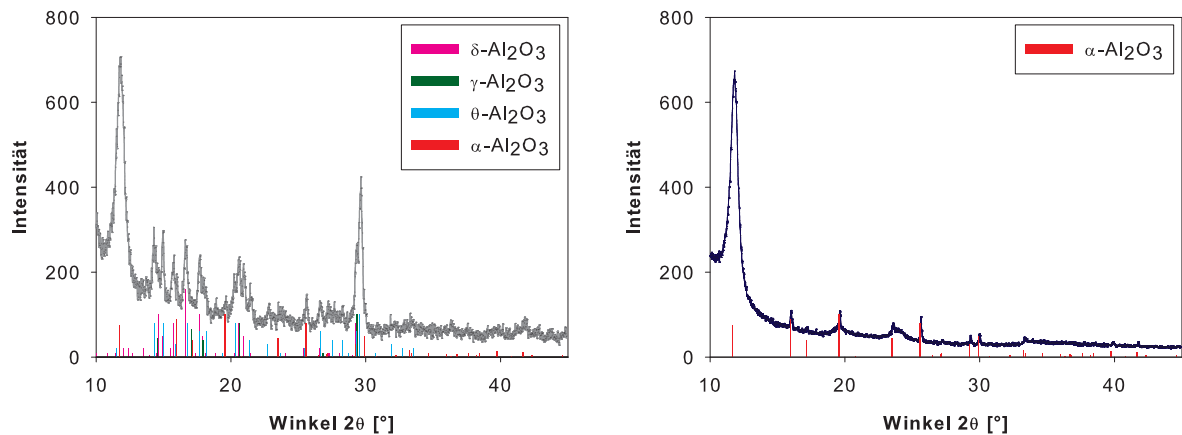


Abbildung 5.6: Durch eine Temperaturbehandlung des Aluminiumoxid/Kohlenstoff-Komposits bei 850 °C kann eine graduelle Phasenumwandlung der Keramikkomponente  $Al_2O_3$  der Kompositstruktur erhalten werden.

Abbildung 5.7 zeigt das zugehörige XRD-Spektrum und die Zuordnung der bekannten  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta$ - Phasen des Aluminiumoxids nach der Temperaturbehandlung sowie das Spektrum derselben Probe nach der Säurebehandlung. Für die Messungen wurde Molybdän-Strahlung ( $\lambda_{Mo} = 0,07093\text{ nm}$ ) verwendet.



(a) Nach der Temperaturbehandlung liegt ein Phasengemisch vor. (b) Alle Phasen bis auf Korund konnten mit einer Säurebehandlung in konz. Flusssäure entfernt werden.

Abbildung 5.7: XRD-Spektren der Probe und die Zuweisung verschiedener Aluminiumoxid-Phasen.

Das Gradientenmaterial besteht nach der Temperaturbehandlung neben Kohlenstoff vornehmlich aus einem Phasengemisch von  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta$ -  $Al_2O_3$  (Abb. 5.7 a). Nach der Säurebehandlung liegt dagegen lediglich  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (Korund) vor, der sich durch seine chemisch hochstabile Natur nicht mehr entfernen lässt (Abb. 5.7 b).

Die Ausbildung der keramischen und damit auch elektronisch isolierenden Schicht verfügt über ein großes Potential für die Entwicklung neuartiger elektronischer Komponenten wie zum Beispiel Transistoren, aber auch für die generelle Handhabung und Integration von Kohlenstoffnanoröhren. Durch die Erzeugung der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Schicht kann nicht nur von einer mechanischen Stabilisierung der CNT-Anordnung in dieser keramischen Matrix ausgegangen werden, die Kohlenstoffnanoröhren sind zudem auch über die Kohlenstoff-deckschichten zugänglich.

Ähnlich wie in Kapitel 5.1.3 gezeigt, kann der Freiraum, den das lösliche Aluminiumoxid einnahm, grundsätzlich durch ein weiteres Material gefüllt werden, sodass mit dieser Methodik auch ternäre Kompositmaterialien mit Schichtmorphologie erhalten werden, in die angeordnete Kohlenstoffnanoröhren eingebettet sind. Wird zudem auch der Innenraum der Röhren gefüllt, wäre ein quaternäres Komposit-Material zugänglich.

## 5.2 Nanostrukturierter Mikroreaktor

### 5.2.1 Hintergrund

Mit dem Konzept “lab-on-a-chip” wird die Idee bezeichnet, einzelne oder multiple Prozessschritte eines chemischen Labors auf die Größe eines Chips von mehreren Quadratzentimetern oder -millimetern herunter zu skalieren. Durch die starke Miniaturisierung können außerordentlich hohe Massen- und Wärmeübergangskoeffizienten fluidischer Systeme erreicht werden. Dies stellte in den letzten Jahren die Triebkraft für eine kontinuierliche Verkleinerung verschiedener Prozessschritte dar, vor allem im Bereich der Miniaturisierung von Mischern, Wärmetauschern und chemischen Reaktoren. Hierdurch betragen deren innere Volumina nur noch wenige Mikroliter oder sogar weniger.

Unter mikrostrukturierten Reaktoren werden chemische Reaktoren mit dreidimensionalen Strukturen verstanden, bei denen die Größen der inneren Strukturen weniger als 1 mm betragen und in den meisten Fällen im Bereich von 10 bis 100 Mikrometern liegen. Aufgrund der Möglichkeit, mit geringsten Fluidmengen auszukommen, haben Mikroreaktoren in der Erforschung chemischer Reaktionen und Katalysatoren, bei der Handhabung potentiell gefährlicher Reaktanten, beim Screening von pharmazeutischen Produkten und in der Diagnose biologischer Systeme an Bedeutung gewonnen. Daneben können Probleme des Scale-Up vermieden werden, indem eine Vielzahl von Mikroreaktoren parallel geschaltet werden kann.[133]

Traditionelle chemische Reaktoren werden in Dimensionen bis zu mehreren Metern hergestellt und besitzen dabei abhängig von inneren Einbauten typischerweise spezifische Oberflächen (Oberfläche-Volumen-Verhältnis  $S/V$ ) von 100 und in seltenen Fällen bis zu  $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Dagegen finden die Reaktionen in mikrostrukturierten Reaktoren in Kanälen statt, die üblicherweise über photolithographische Prozesse oder mikromaschinelle Bearbeitungsmethoden hergestellt werden [133, 134], wodurch sich wegen der drastisch verminderten Reaktorgröße Oberfläche-Volumen-Verhältnisse von derzeit 10.000 bis  $50.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  einstellen lassen.

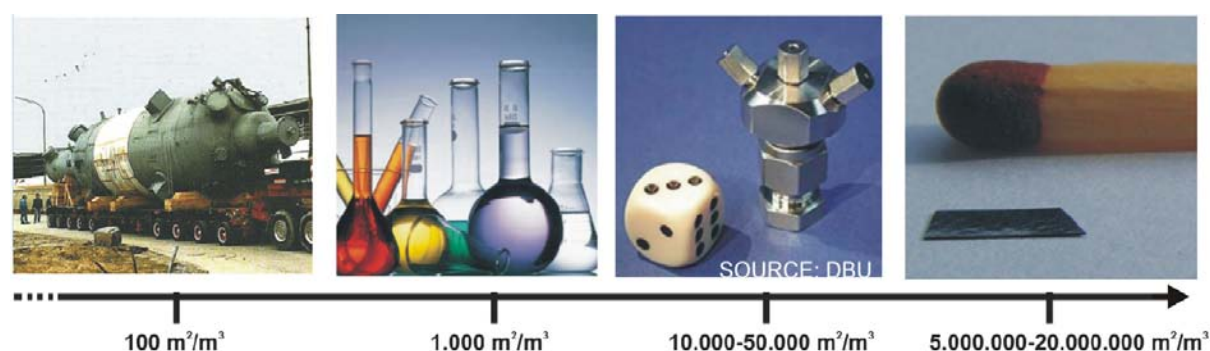


Abbildung 5.8: Spezifische Oberflächen (Oberfläche-Volumen-Verhältnis) in chemischen Apparaten

Da der Wärmeübergangskoeffizient umgekehrt proportional zu den Dimensionen eines Reaktors ist, können bei Mikroreaktoren Wärmeübergangskoeffizienten, die sehr viel höher sind als bei konventionellen Reaktoren, erreicht werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit einer schnellen Zu- und Abführung von Wärme in den Reaktor und aus dem Reaktor heraus. Die Reaktionen können somit isotherm gefahren werden. Die Bildung sogenannter Hot-Spots wird vermieden, sodass unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden können. Dies führt zu einer besseren Kontrollierbarkeit der Prozessparameter, was häufig eine Steigerung der Selektivität, Ausbeute und damit Produktqualität zur Folge hat.[133]

Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche im Reaktorinneren stellt den Schlüsselparame- ter dar und erfolgt aus rein geometrischen Gesichtspunkten (Abb. 5.9) bei der Verklei- nerung von Körpern schon zwangsläufig.

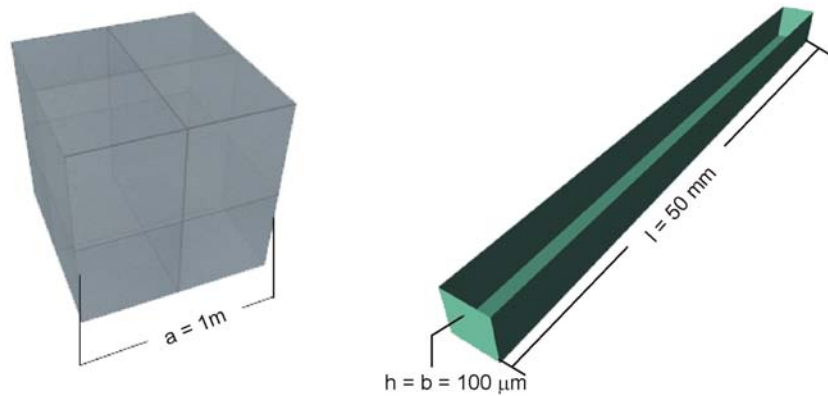


Abbildung 5.9: Verschiedene Beispielgeometrien. Eine Verkleinerung der Dimensionen des Körpers führt zu einer starken Erhöhung der spezifischen Oberfläche.

Wird ein Hohlwürfel von einem Meter Seitenlänge von innen gesehen betrachtet, folgt zum Beispiel ein Oberfläche-Volumen-Verhältnis von

$$\frac{S}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = 6 \frac{m^2}{m^3} \quad (5.1)$$

Wird dagegen der Reaktionskanal eines Mikroreaktors mit einer Länge von 50 mm und einem rechteckigen Querschnitt mit Höhe  $l$  und Breite  $b$  von 100 µm betrachtet, so ergibt sich ein typisches Oberfläche-Volumen-Verhältnis von

$$\frac{S}{V} = \frac{4lh + 2hb}{lhb} = 40040 \frac{m^2}{m^3} \quad (5.2)$$

Die Abmessungen der Reaktionskanäle, die durch mikromaschinelle Bearbeitungstechniken oder durch photolithographische Prozesse derzeit hergestellt werden können, sind allerdings durch die Größe der mikromaschinellen Werkzeuge bzw. durch die Wellenlän-

ge der bei der Photolithographie eingesetzten Strahlung derzeit auf einen Bereich von einigen Mikrometern begrenzt.

### 5.2.2 Verwendung einer monolithischen Kohlenstoffnanoröhren-Struktur als vollintegrierter, nanostrukturierter Mikroreaktor

Um die Limitierungen der Verkleinerung derzeitiger Reaktordimensionen zu überwinden, wurde die monolithische Kohlenstoff-Struktur (Abb. 4.9) dazu eingesetzt, einen Fluidstrom um die einzelnen Kohlenstoffnanoröhren orthogonal zur Röhrenachse zu erzeugen. Dieser umspült die Kohlenstoffröhren auf ihrer Außenseite und wird nach oben und unten durch die Kohlenstoffdeckschichten begrenzt (vgl. Abb. 5.10). Hierdurch konnte eine neuartige Reaktor-Architektur in Form eines nanostrukturierten Mikroreaktors erzeugt werden, bei dem das Oberfläche-Volumen-Verhältnis den Stand der Technik von Mikroreaktoren um mindestens den Faktor 100 übertrifft.

Neben der hohen Beständigkeit von Kohlenstoffmaterialien gegenüber korrosiven Medien und Lösungsmitteln bieten Kohlenstoffnanoröhren den Vorteil einer hohen Wärmeleitfähigkeit, die es ermöglicht, Temperaturgradienten zu minimieren. Der direkte Kontakt zwischen den Röhren und Deckschichten des monolithischen Bauteils ermöglicht nicht nur eine Verbesserung des Wärmeübergangs, sondern auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit über geordnete CNT-Bündel im Reaktor (vgl. Kap. 5.4.3). Dies kann wertvolle Informationen über Reaktanten oder die Wärmetönung und Reaktionskinetik liefern und bei entsprechender Mikro-Kontaktierung außerdem eine Regelung des Reaktors gestatten.



Abbildung 5.10: Arbeitsprinzip des nanostrukturierten Mikroreaktors. Der Pfeil deutet die spätere Führung des Fluids an, das die Röhren auf deren Außenseite umspült.

Aufgrund der räumlichen Trennung zwischen Innenraum der Röhren, der weiterhin zugänglich ist, sowie dem Raum um die Röhren herum, der zuvor durch das poröse Alu-

miniumoxid eingenommen wurde, kann zudem ein Kreuzstrom durch Ausnutzung beider Bereiche erreicht werden und so ein Wärmetauscher mit einer extrem hohen Austauschfläche realisiert werden.

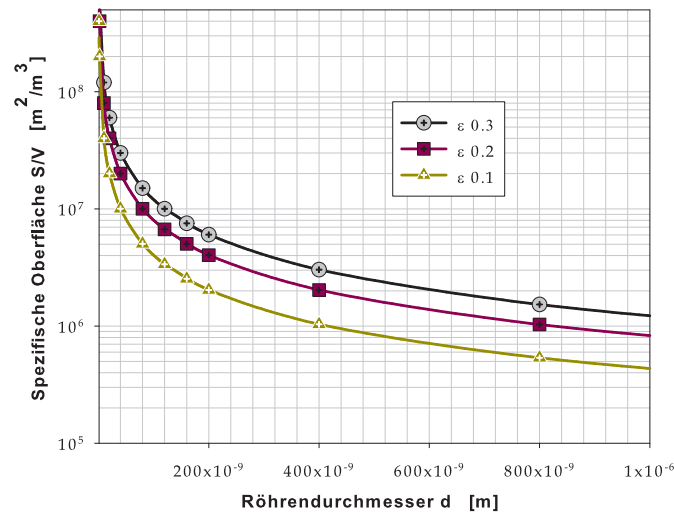
### 5.2.3 Theoretische Betrachtungen zum Oberfläche-Volumen-Verhältnis des nanostrukturierten Mikroreaktors

Das Oberfläche-Volumen-Verhältnis  $S/V$  der monolithischen Kohlenstoffstruktur kann berechnet werden, wenn die Porosität  $\varepsilon$  des Aluminiumoxid-Templats und dessen Höhe  $H$  sowie der Durchmesser  $d$  der Poren bekannt sind. Aus geometrischen Betrachtungen setzt sich die gesamte Oberfläche des Reaktors aus der Oberfläche aller Röhren und der Fläche der beiden Deckel zusammen. Das Oberfläche-Volumen-Verhältnis ergibt sich schließlich durch Division durch das Gesamtvolumen. Somit folgt Gleichung 5.3 unter Verwendung von Gleichung 4.2.

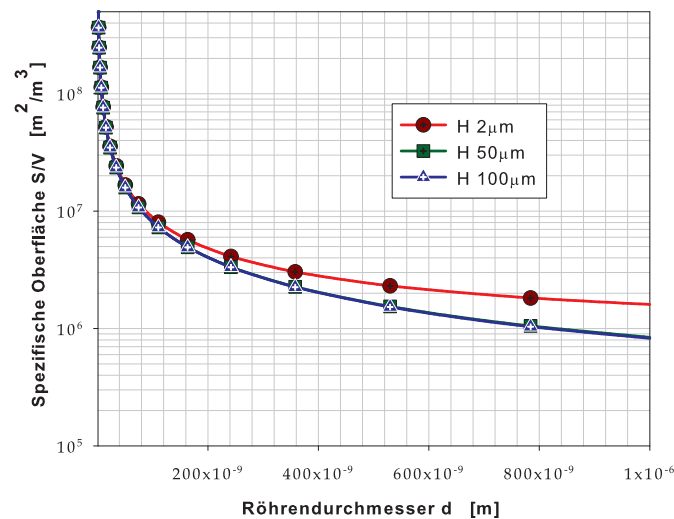
$$\frac{S}{V} = \frac{Nd_{CNT}\pi H + \frac{1}{2}d_{Monolith}^2\pi(1-\varepsilon)}{\frac{d_{Monolith}^2}{4}\pi H} = \frac{\frac{4}{d_{CNT}}\varepsilon H + 2(1-\varepsilon)}{H} \quad (5.3)$$

Die berechnete Oberfläche berücksichtigt jedoch nur die äußere Oberfläche der Röhren und die vernachlässigbar kleine Oberfläche der beiden Kohlenstoffdeckschichten, die in das Reaktorinnere zeigen, die zur Verfügung steht, wenn ein Fluss um die Röhren gemäß Abbildung 5.10 erzeugt wird. Wird auch die innere Oberfläche der Röhren berücksichtigt, ist die vorhandene Oberfläche der Struktur fast doppelt so groß. Die Nanoröhren, die über diesen Prozess hergestellt werden, nehmen den Hohlraum des Templats ein, sodass für einen Fluss um die Röhren ein Volumenanteil von  $(1-\varepsilon) \cdot V_G$  zur Verfügung steht und typischerweise 70-90 % des Gesamtvolumens entspricht.

Abbildung 5.11 zeigt das Oberfläche-Volumen-Verhältnis in Abhängigkeit des Röhrendurchmessers bei verschiedenen Porositäten und Templathöhen.



(a) Änderung des S/V-Verhältnisses in Abhängigkeit des Röhrendurchmessers bei unterschiedlichen Porositäten. Eine Höhe  $H$  von  $50 \mu\text{m}$  wurde gewählt.



(b) Änderung des S/V-Verhältnisses in Abhängigkeit des Röhrendurchmessers bei verschiedenen Templathöhen. Eine Porosität  $\varepsilon$  von 20 % wurde gewählt.

Abbildung 5.11: Änderung der spezifischen Oberfläche bei Veränderung der Monolith-Geometrie.

Bereits bei Röhrendurchmessern unterhalb von  $400 \text{ nm}$  können Oberfläche-Volumen-Verhältnisse von mehr als  $1 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$  erreicht werden, die beim Vorliegen höherer Porositäten im Templat sogar noch günstiger ausfallen. Eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche ist ebenfalls bei einer Verringerung der Templathöhe und damit niedrigeren Kohlenstoffmonolithen zu verzeichnen.

## 5.2.4 Bau eines ersten Prototypen-Reaktors

Um einen Prototyp eines ersten nanostrukturierten Reaktors auf Basis der hochgeordneten, monolithischen Kohlenstoffnanoröhrenstruktur zu realisieren und damit auch seine prinzipielle Funktionsweise zu zeigen, wurde ein Templat mit einem mittleren Po-

rendurchmesser von 161 nm, einer Porosität von 0,22 und einer Templathöhe von 50  $\mu\text{m}$  verwendet. Dies entspricht einem Oberfläche-Volumen-Verhältnis der Kohlenstoffstruktur von  $5,5 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$  (Gl. 5.3). Da die monolithische Kohlenstoffstruktur ebenfalls mit einem Gehäuse versehen werden muss, um eine integrierte und geschlossene Reaktor-geometrie zu erhalten und um weiterhin Anschlüsse für Ein- und Auslass anzubringen, wurden zwei verschiedene Prototypen (s. Abb. 5.13) realisiert:

Für den Prototyp I wurde die Struktur in einen Polymethylmethacrylat-Block (PMMA) eingebettet. Um einen späteren Zugang zur Struktur zu schaffen, wurden zwei Löcher in lateralem Abstand in den PMMA-Block und dabei in die obere und untere Kohlenstoff-deckschicht gebohrt. Dadurch wird die Kohlenstoffstruktur lokal geöffnet und ein Zugang für Reaktanten in die Struktur ermöglicht (Einlass). Das Fluid kann daraufhin die Kohlenstoffröhren umströmen und verlässt die Struktur durch die zweite Bohrung in der Kohlenstoffdeckschicht (Auslass).

Im Fall des Prototyps II wurde die Kohlenstoffstruktur mit Acrykleber zwischen zwei Metallbacken fixiert, die jeweils mit einem exzentrisch angebrachten Stutzen versehen sind. Der Acrykleber hält die Struktur in Position und dient weiterhin als Dichtmaterial zwischen Struktur und Metallbacken. Der Ein- und Auslass der Reaktanten wurde erneut realisiert, indem die obere und untere Kohlenstoffdeckschicht der Struktur durchstoßen wurde. Es wurden Gewindebohrungen verwendet, um eine HPLC-Pumpe am Reaktor anzuschließen, durch die eine kontinuierliche Einspeisung des Reaktors mit den Edukten gewährleistet wurde.

Zur Fertigung beider Reaktorprototypen wurden die Kohlenstoff-Aluminiumoxid-Proben zunächst mit einer gleichmäßigen Schicht aus Parylen (Poly-(para-Xylylen)) eingekapselt bevor das Aluminiumoxid weggelöst wurde. Die Parylen-Polymerhülle diente dabei zur zusätzlichen Stabilisierung der Kohlenstoffstruktur und einer besseren Abdichtung zwischen Monolith und Gehäuse. Für die Erzeugung der Parylen-Polymerhülle wurde ein 3-Zonen-Ofen bei 400 °C / 600 °C / 450 °C und einem Druck von 0,3 mbar eingesetzt und Parylen ausgehend vom Dimer [2.2]Paracyclophan aus der Gasphase abgeschieden (Abb. 5.12).



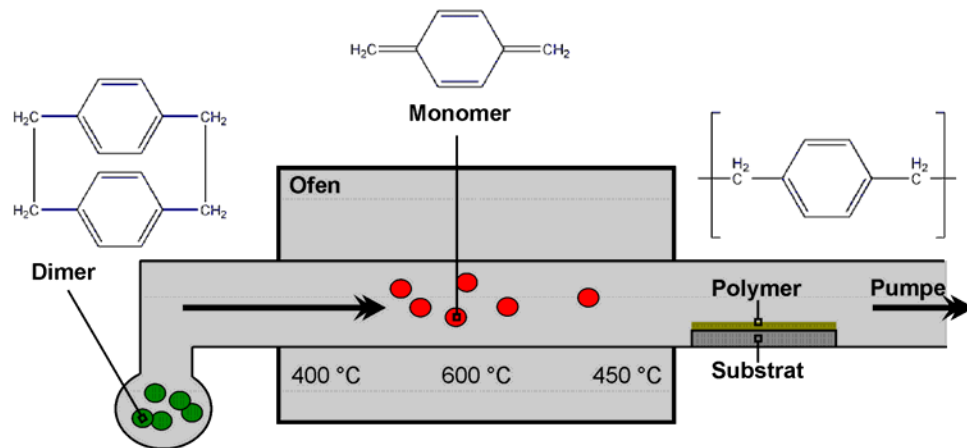
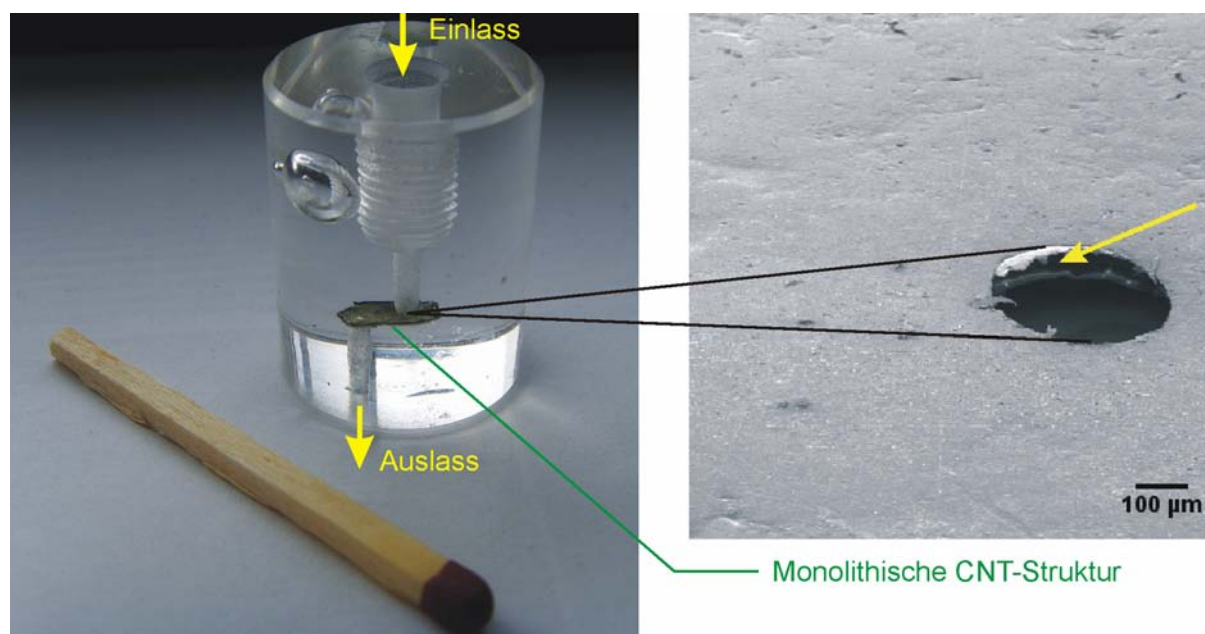
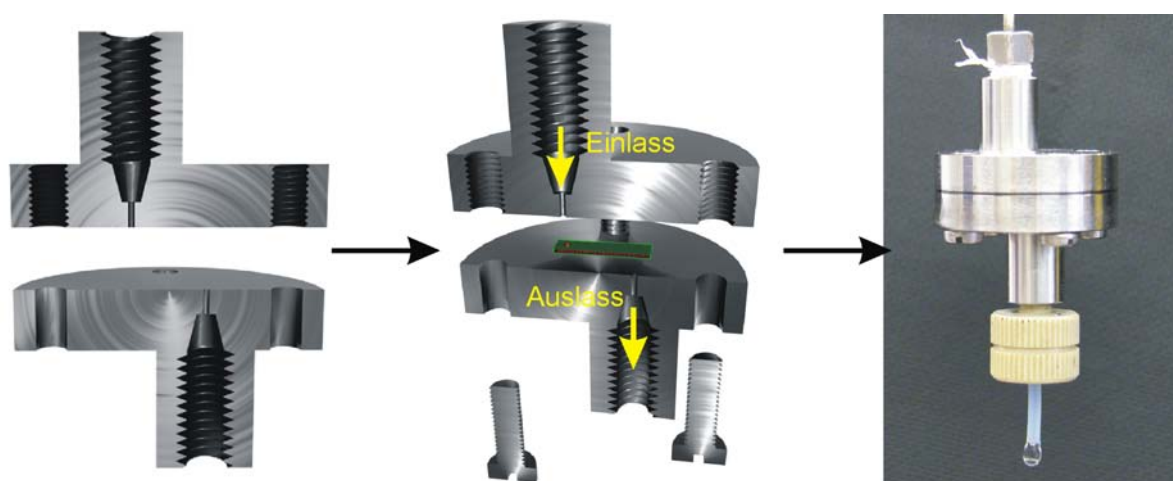


Abbildung 5.12: Beschichtungsprozess mit Parylen. Zunächst wird das Dimer [2.2]Paracyclophan durch Erwärmen auf 150 °C in die Gasphase überführt und in der heißen Zone des Ofens fragmentiert. Die Beschichtung der Substratoberfläche selbst findet bei Umgebungstemperatur statt.

Der spaltgängige Polymervorläufer des Parylen kann während der Abscheidung in die inneren Hohlräume der Röhren eindringen, sodass eine innige Verbindung zwischen Kohlenstoffstruktur und Polymerhülle gebildet werden kann. Spätere Bypass-Effekte der Reaktanten zwischen der Kohlenstoffstruktur und dem Gehäuse werden dadurch verhindert.



(a) Prototyp I. Ein PMMA-Block bildet das Reaktorgehäuse. Bohrungen schaffen einen Zugang zur Struktur.



(b) Prototyp II. Die Struktur wird zwischen zwei Metallbacken fixiert, die exzentrisch angebrachte Stützen aufweisen.

Abbildung 5.13: Verschiedene Prototypen des nanostrukturierten Mikroreaktors

Um das Reaktorprinzip im Betrieb zu testen, wurde eine heterogene, palladium-katalysierte Transfer-Hydrierung [135] von Chlornitrophenol zu Chloranilin ausgewählt, da diese Reaktion mit einem einzigen Feed auskommt und somit nur ein Reaktoreingang realisiert werden musste. Außerdem kann die generelle Funktion des Reaktors durch den Kontakt des Feeds mit einer Katalysatorbelegung der Kohlenstoffröhren überprüft werden.

Für die Katalysatorbelegung wurde zunächst eine methanolische  $\text{Pd}^{2+}$ -Lösung in Form von Natriumtetrachloropalladat(II)  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  durch die Struktur gepumpt, gefolgt von einer Hydrazinhydrat-Lösung zur Reduktion des Metallsalzes. Die Verwendung von Metall-Ionen zur Funktionalisierung von Kohlenstoffmaterialien [136] und insbesondere Kohlenstoffnanoröhren [137] mit Katalysatoren stellt ein etabliertes Verfahren dar, bei

dem an der Kohlenstoff-Oberfläche befindliche Carbonyl- und Hydroxygruppen die Nukleation von Katalysatorpartikeln begünstigen.[138, 139, 140]

Nach Waschen der Struktur mit Methanol wurde schließlich das Feed, bestehend aus p-Chlornitrobenzol und Ammoniumformiat in Methanol mit Hilfe einer HPLC-Pumpe durch den Reaktor gepumpt. Bei einem Fluss von 0,6 mL/min und einer Entfernung von 4 mm zwischen Ein- und Auslass wurde ein Druck von  $27 \pm 2,8$  bar gemessen. Die nicht optimierte Ausbeute an p-Chloranilin lag bei 2,6 % und wurde gaschromatographisch ermittelt. Der Druckverlust war im Verlauf des Versuchs ( $>10$  min) konstant, was darauf hindeutet, dass die Kohlenstoffstruktur keiner zeitlichen Veränderung unterliegt.

Aus synthetischer Sicht ist eine Ausbeute von 2,6 % sicherlich nur ein erster, aber sehr wichtiger Schritt, der die generelle Funktionsfähigkeit eines nanoskaligen Reaktors verifiziert. Eine weitere Ausdehnung der Reaktordimensionen in lateraler Richtung oder veränderte Flussraten können durch die Veränderung der Verweilzeit zu einer höheren Ausbeute führen. Weitere Optimierungsmöglichkeiten bestehen in der Verwendung dickwandigerer Röhren mit erhöhter Steifigkeit kombiniert mit kurzen Röhrenlängen sowie den Einsatz anderer Transportprinzipien der Reaktanten durch den Reaktor (z.B. durch elektroosmotisches Pumpen). Dies kann zu einer besseren Ausnutzung der gesamten äußeren Oberfläche der Röhren führen und somit zu einer erhöhten Eduktumsetzung an den mit Katalysator belegten Kohlenstoffnanoröhren.

## 5.3 Artifizielle Haftstrukturen auf der Basis angeordneter Kohlenstoffnanoröhren

### 5.3.1 Hintergrund

Von entscheidender Bedeutung für Struktur-Funktions-Zusammenhänge sind häufig Effekte, die auf molekularen Kräften und Wechselwirkungen beruhen. Neben chemischen Bindungen, bei denen ein Elektronenaustausch stattfindet, ist das formierte Auftreten schwacher Wechselwirkungen wie Coulombscher Wechselwirkungen, Multipol/Multipol Wechselwirkungen, Multipol/induzierte Multipol Wechselwirkungen, Abstoßungen nach dem Pauli-Prinzip sowie Dispersionswechselwirkungen für eine Beschreibung molekularer Wechselwirkungen und von Interaktionen an Grenzflächen relevant. Vor allem die Dispersionswechselwirkungen, die zwischen unpolaren und ungeladenen Molekülen auftreten, sollen im Folgenden näher behandelt werden: Diese entstehen durch Fluktuationen von Ladungsverteilungen [141] und führen dazu, dass selbst unpolare Moleküle kurzzeitig als Dipol vorliegen und somit weitere Dipole in der Umgebung induziert werden können. Die dabei auftretenden Kräfte werden als Dispersionskräfte oder London-Kräfte bezeichnet.[142]

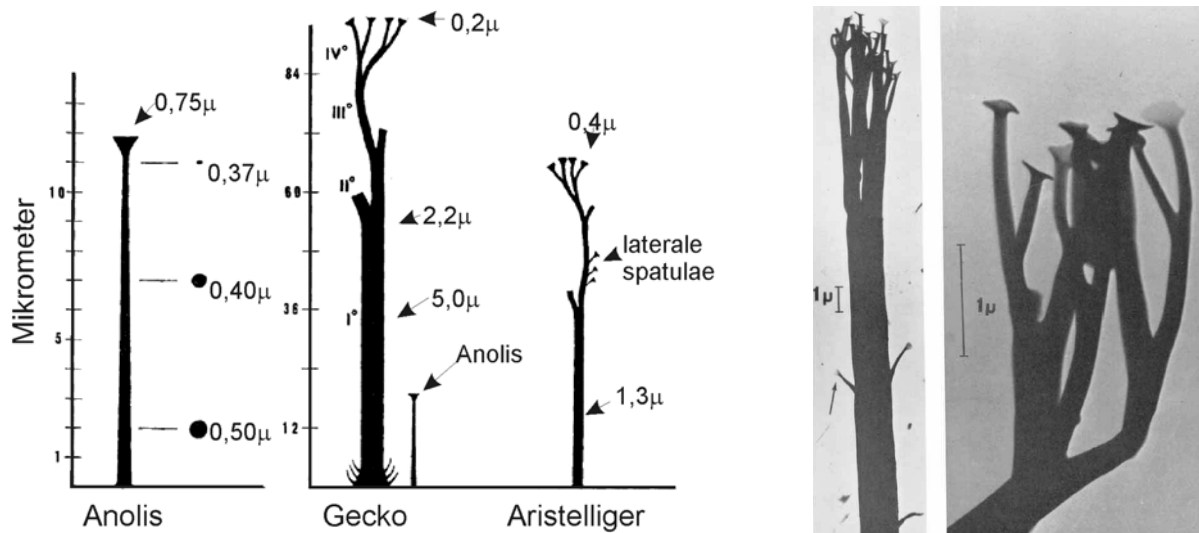
Solche Wechselwirkungen sind auch in der Natur von entscheidender Bedeutung. Ähnlich dem Lotuseffekt, bei dem die Struktur und Chemie der Oberfläche einen makroskopisch messbaren Effekt hervorruft, stellen die Füße des Geckos ein prominentes Beispiel von Haftsystemen dar, das auf intermolekulare Wechselwirkungen und Grenzflächenphänomene zurückzuführen und seit vielen Jahrzehnten Objekt intensiver Forschung ist.[143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150]

Ein besseres Verständnis der Haftung sowie eine biomimetische Nachahmung der für die Haftung verantwortlichen Strukturen bietet die Möglichkeit, neuartige Materialien im Bereich des trockenen Klebens zu realisieren, die zum Beispiel zur Herstellung leitfähiger reversibler Haftstoffe, für die Manipulation kleiner Objekte wie zum Beispiel elektronischer Bauteile (sog. "pick-and-place"-Operationen) und für Robotikanwendungen in Weltraummissionen eingesetzt werden können, da unter Vakuumumgebung zum Beispiel keine flüssigen Klebstoffe verwendet werden können.

### 5.3.2 Gecko-Setae als Vorbild für biomimetische Haftstrukturen

Durch die Verbesserung mikroskopischer Methoden [143] konnte auf der ventralen Oberfläche der Zehen der Geckos, aber auch anderer Eidechsen-Arten, ein lamellenartiges Material (lamellae) identifiziert werden, auf dem sich etwa 5.000 Keratinhaare (setae) pro  $\text{mm}^2$  mit Längen von etwa 10 bis 130  $\mu\text{m}$  befinden, die für eine extreme Haftfähigkeit der verschiedenen Gecko-Arten zum Beispiel an glatten Oberflächen verantwortlich gemacht

werden. Diese Haare können sich verzweigen und an ihren Enden lappenartige Strukturen ausbilden (sog. spatulae). Ähnliche haarige Strukturen sind auch von bestimmten Spinnenarten [151] bekannt. Die Anzahl, Länge und Durchmesser der Keratinhaare sowie die Art der Verzweigung und die Gestalt und Größe der terminalen Lappen sind dabei stark von der jeweiligen Art abhängig. Eine Übersicht verschiedener digitaler setae von Eidechsen zeigt Abbildung 5.14.



(a) Morphologien von setae unterschiedlicher Eidechsen-Arten.

(b) Mikroskopische Aufnahme, die die verzweigten Haare (setae) zeigt. Diese enden terminal in einer lappenartigen Struktur (spatulae).

Abbildung 5.14: Digitale setae verschiedener Eidechsen-Arten.[143]

Erst vor wenigen Jahren [150] konnten direkte Messungen an einzelnen dieser Keratin-Haare realisiert werden und zuvor existierende Hypothesen [144, 145] bestätigen, dass Van-der-Waals-Kräfte zwischen Haaren und Haftoberfläche die Haftphänomene dominieren. Die Haftkräfte hängen dabei außer von der Form der Haare stark vom Bewegungsablauf beim Aufbringen der setae auf die Oberfläche ab. Der Bewegungsablauf ist wiederum auch für das Ablösen der seatae von der Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Die Ausbildung und Auflösung des Kontaktes muss dabei reversibel erfolgen, ohne eine permanente Veränderung der Strukturen hervorzurufen.

### 5.3.3 Herstellung artifizierlicher Haftstrukturen

Der Ansatz, biologisch-inspirierte Haftsysteme zu erzeugen, wird seit mehreren Jahren verfolgt. Verschiedene Untersuchungen konzentrierten sich auf die Herstellung von Säulen aus polymeren Materialien, die zum Beispiel über photolithographische Prozesse und Abformungen hergestellt werden können.[149, 152, 153, 154, 155] Messungen an Säulen mit Durchmessern im Bereich von 5 bis 50  $\mu$ m zeigten neben dem Einfluss der Größe

der Kontaktflächen vor allem starke Unterschiede in der Adhäsion bezüglich der terminalen Geometrien der ein-dimensionalen Haftstrukturen.[149] Dabei erzeugten konkav geformte Endstrukturen der ein-dimensionalen Haftstrukturen die geringsten gemessenen Haftkräfte, gefolgt von flachen und sphärischen Säulenenden. Die besten Adhäsions-Ergebnisse konnten durch pilzkopf-förmige und spatula-ähnliche Endungen erzielt werden. Die synthetischen Säulen auf der Basis von Polymeren sind jedoch stark unterschiedlich im Vergleich zu den natürlichen Strukturen. Vor allem konnte die geringe Größe und damit die Möglichkeit einer hohen Flächendichte sowie die hohe Aspektrate natürlicher setae-Formen über synthetische Prozesse bislang nicht erreicht werden. Außerdem ist die Steifheit der dabei verwendeten Polymere gering gegenüber den natürlich vorkommenden Keratin-Strukturen.[156]

Neben den polymeren Ausgangsmaterialien wird versucht, die setae der Geckos auf Basis von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren [156, 157, 158, 159] nachzubilden. Diese werden ungleich den polymeren Systemen über einen Bottom-Up-Ansatz hergestellt und sind somit in kleineren Dimensionen zugänglich als derzeit über lithographische Prozesse möglich. Neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren auf Zugbelastung konnte eine hohe Langlebigkeit und kaum vorhandene Ermüdungserscheinungen von angeordneten CNT-Blöcken bei bis zu  $1 \cdot 10^5$  Kompressionszyklen nachgewiesen werden.[160, 161] Es ist somit von einem hohen reversiblen Charakter beim Einsatz CNT-basierter Strukturen für artifizielle Haftstrukturen auszugehen, bei dem keine nennenswerte Veränderung des Materials erfolgt.

Routen zur Herstellung biomimetischer Haar-Strukturen auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren beinhalten üblicherweise die Erzeugung von Röhren über katalytische chemische Gasphasenabscheidung auf Quarz- oder Silicium-Substraten. Anschließend wird ein Polymer auf die Röhren aufgebracht, das eine spätere Stabilisierung der Struktur gewährleistet. Das Polymer inklusive Röhren kann dann vom Substrat abgezogen werden und Teilbereiche des Polymers durch Lösungsmittel von der Seite entfernt werden, auf der sich das Substrat befand. Es entstehen ineinander verwobene Röhren, die aus dem Polymer herausstehen.

Durch AFM-Messungen konnten auf diese Weise Haftkräfte von angeordneten Röhren von  $1,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ nN/nm}^2$  ermittelt werden, die die Werte von  $10^{-4} \text{ nN/nm}^2$  für typische Haftkräfte von biologischen setae deutlich überschreiten.[157] Eine weitere Steigerung der Haftkräfte konnte durch die Herstellung eines Rasters von CNTs erreicht werden, indem nur Röhren auf einem strukturierten Muster (vgl. Abb. 2.4) gewachsen wurden.[156] Weitere Untersuchungen beinhalteten die Verwendung von SWCNTs in Kombination mit einer plasma-unterstützten CVD-Methode. Bei den so hergestellten Proben entstanden keine ineinander verwobenen Röhrenspitzen.[158] Dieselben Autoren konnten in weiteren Arbeiten [159] die bisher höchsten gemessenen Haftkräfte normal und parallel zu einer Oberfläche mit angeordneten, ineinander verwobenen MWCNTs erzeugen (Abb. 5.15). Es

wird vermutet, dass diese ineinander verhakten Röhren einen spatula-ähnlichen Charakter ausbilden können.

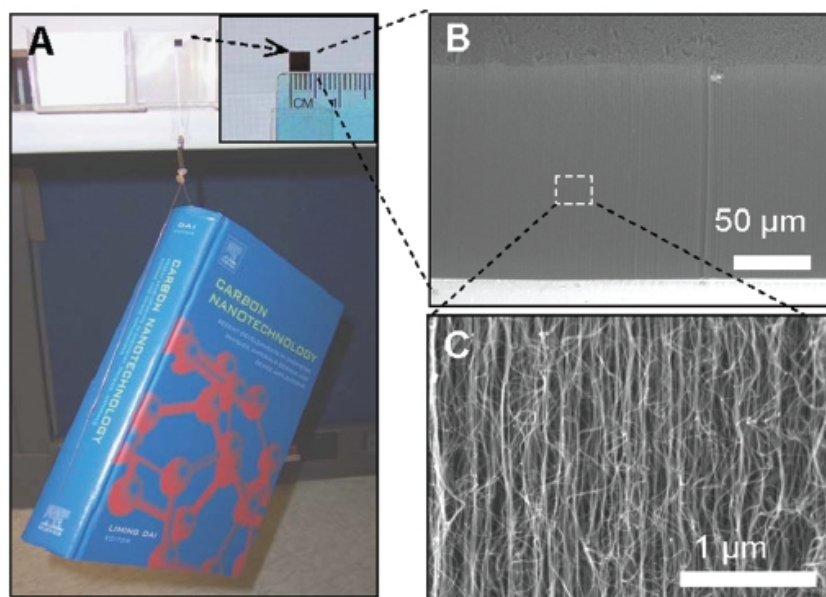
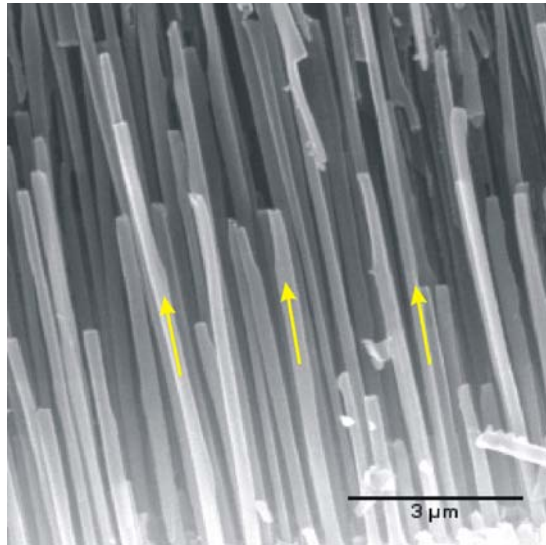


Abbildung 5.15: Ein Buch von 1480 g wird von MWCNTs gehalten. Die Kontaktfläche beträgt 4 mm x 4 mm.[159]

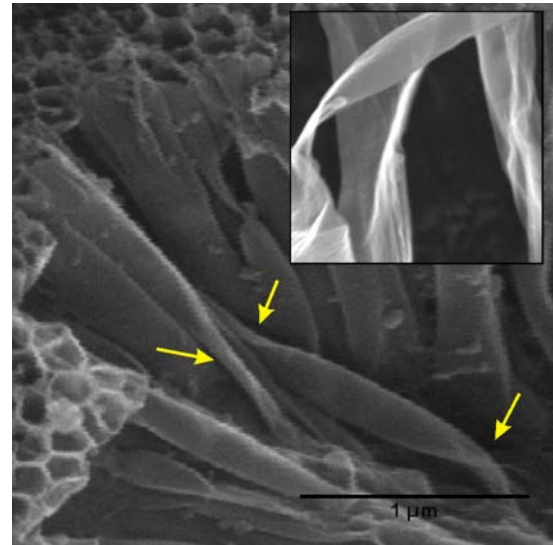
Obwohl die genauen Mechanismen und Einflussgrößen für eine optimale Haftung noch nicht im Detail geklärt werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die Natur die Beschaffenheit und Morphologie der Keratin-Haare der Geckos im Rahmen der Evolution nicht grundlos zu ihrem jetzigen Stand entwickelt hat. Über theoretische Ansätze und Experimente konnte gezeigt werden, dass eine Verfeinerung der Haar-Strukturen und damit höhere Flächendichte für mehr Kontaktstellen sowie die Ausbildung lappenartiger terminaler Enden für die Anpassung an die Oberfläche die Haftkräfte verbessern. Jedoch ist die Nachahmung der Gestalt der natürlichen setae bislang noch mangelhaft. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, die Morphologie der CNT-basierten Haare und eine Veränderung der Spitzenform zu erreichen, um dem Naturvorbild noch besser gerecht zu werden.

Hierzu wurden die hergestellten Aluminiumoxid/CNT-Komposite zunächst einer Sauerstoff-Plasma-Behandlung der oberen Kohlenstoffdeckschicht für 5 Minuten unterworfen (vgl. Abb. 4.7, Route 1), sodass die obere durchgängige Kohlenstoffdeckschicht vollständig entfernt war. Hierdurch entstanden nach dem Auflösen des Aluminiumoxids freistehende Kohlenstoffnanoröhren, die durchgängig die Form eines Hohlzylinders besaßen (vgl. Abb. 4.8). Um eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Röhren zu erhalten, konnte neben der Aspektrate ebenfalls die Wandstärke der Röhren in weiten Bereichen während der CVD eingestellt werden (vgl. Abb. 4.12 und 5.16).

Wird dagegen ein Aluminiumoxidtemplat mit einseitiger Barrierschicht (s. Kap. 4.1) verwendet und der auf der geschlossenen Barrierschicht erzeugte Kohlenstofffilm einer



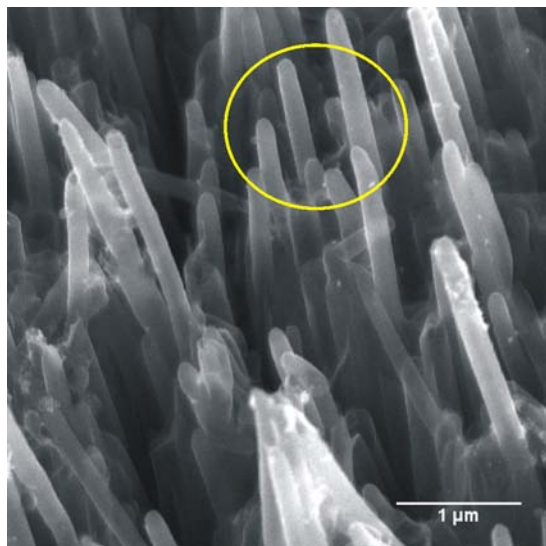
(a) Steifes Verhalten. Freistehende Röhren verlaufen parallel.



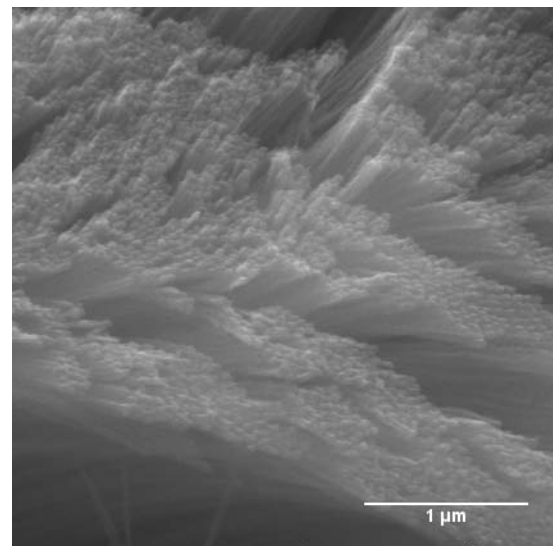
(b) Flexibles Verhalten bei dünnen Wandstärken, bei denen es zu einer Verformung des kreisförmigen Röhrenprofils kommen kann.

Abbildung 5.16: Durch die Änderung der Wandstärke kann das mechanische Verhalten der Röhren eingestellt werden

Plasma-Behandlung unterworfen, ist eine Beeinflussung der Geometrie der Röhrenenden gegeben. Es werden dann nach Auflösen des Aluminiumoxids freistehende Röhren mit Endungen in Form einer Halbkugel erzeugt (Abb. 5.17 b).



(a) 200 nm Kohlenstoffnanoröhren



(b) 40 nm Kohlenstoffnanoröhren

Abbildung 5.17: Unterschiedliche Kohlenstoffnanoröhren, die Endungen in Form einer Halbkugel besitzen.

Hierbei ist es ebenfalls möglich, die Flächendichte der Röhren gezielt zu verändern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit einer Variation der Abstände und Überhö-

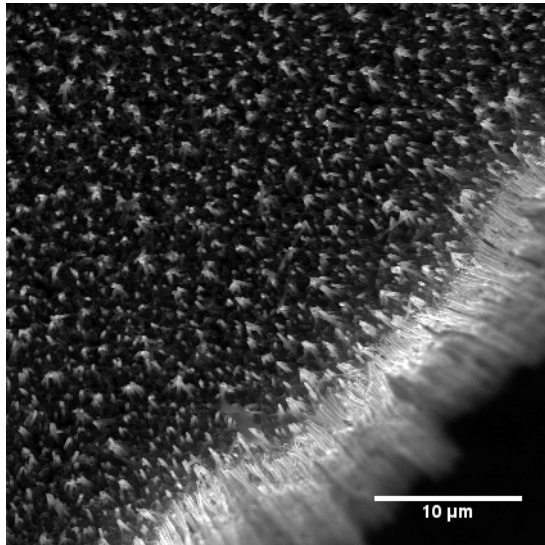


hungen der Kohlenstoffnanoröhren untersucht, indem die Morphologie des eingesetzten Templat-Materials variiert wurde. Die Unterschiede der durchgängigen Poren und der Poren, die in einer Barrierschicht enden, wurden genutzt, um eine gezielte und gleichzeitige Ausbildung beider Porengeometrien nebeneinander zu erreichen und damit sowohl die Geometrie der Röhrenendungen als auch gleichzeitig deren Überhöhungen und Abstände einzustellen.

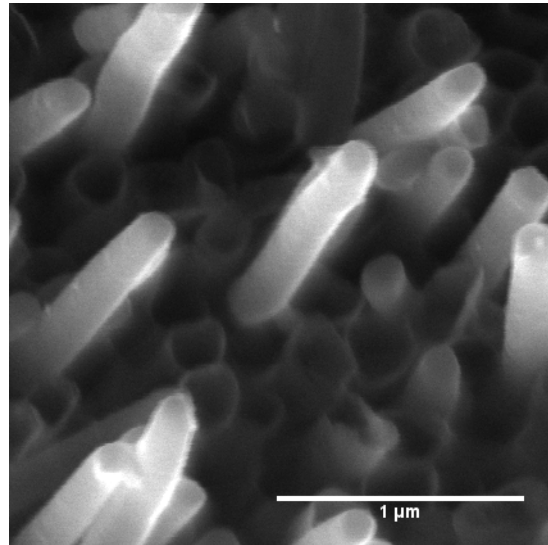
Zunächst erfolgte eine zeitlich abgestimmte Säurebehandlung des Templatmaterials, sodass die Barrierschicht nur statistisch geöffnet wurde (vgl. Abb. 4.2). Für die weiteren Untersuchungen wurden stets Template gewählt, bei denen ein Öffnungsgrad der Barrierschicht von über 80 % vorlag, um vermehrt einzelne überhöhte Röhren zu erhalten. Anschließend wurde eine CVD-Abscheidung gemäß dem Standardprozess (vgl. Kap. 3.2.4) durchgeführt.

In einem Folgeschritt wurde schließlich die Seite, auf der sich die partiell geöffnete Barrierschicht befand, eine Stunde einer Sauerstoff-Plasmabehandlung unterworfen. Hiermit konnte eine Entfernung der Kohlenstoffdeckschicht, aber auch ein Tiefenätzen des Kohlenstoffs in die Poren hinein erreicht werden. Während die reaktiven Spezies des Plasmas in die Poren eindringen können, sind die Kohlenstoffabscheidungen in den Poren, die in Form der Barrierschicht enden, vor dem Ätzen geschützt (vgl. Abb. 4.1).

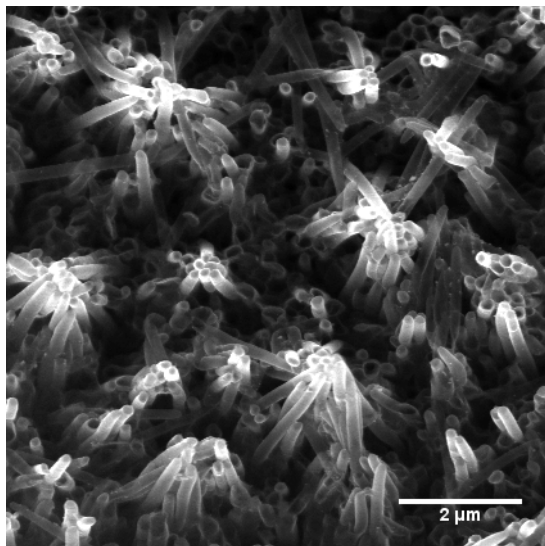
Hierdurch resultieren beide Arten von Röhrenenden nach Entfernung des Templatmaterials. Weiterhin liegen die Röhren, die durch die Barrierschicht geschützt waren, erhöht vor und besitzen Endungen in Form einer Halbkugel. Zudem kann eine Bündelbildung der Röhren gezielt beeinflusst werden, indem eine erhöhte Flächendichte und Aspektrate der Überhöhungen eingestellt wird (Abb. 5.18).



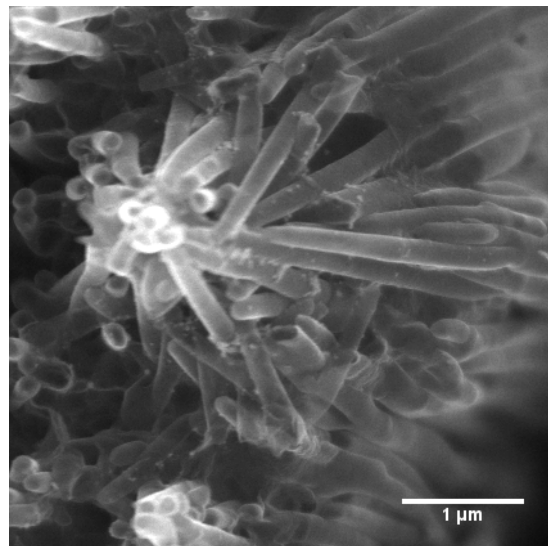
(a) Flächige Anordnung geordneter Kohlenstoffnanoröhren. Die hellen Stellen sind die hergestellten, überhöhten Röhren.



(b) Nähere Betrachtung der Überhöhungen, die Endungen in Form einer Halbkugel besitzen.



(c) Bündelbildung bei hoher Flächendichte und hohen Aspektraten der überhöhten Röhren



(d) Nähere Betrachtung einer Bündelbildung.

Abbildung 5.18: Erzeugung von Überhöhungen durch Variation der Templat-Morphologie. Runde Endungen (heller Kontrast) entstehen dort, wo die Barrierschicht vor dem CVD-Prozess nicht entfernt wurde.

Von Aluminiumoxid ist ebenfalls bekannt, dass sich Y-Verzweigungen der Poren erzeugen lassen, wenn die Spannung während der Anodisierung variiert wird.[162]

Dieser Sachverhalt wurde in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit genutzt, um die verzweigte Struktur der Gecko-setae nachzubilden. Theoretische Untersuchungen konnten bereits zeigen, dass das Aufteilen der Kontaktfläche in viele kleinere Kontakte eine Verbesserung der Haftkräfte ermöglicht.[148] Zwar konnten in der Literatur bereits einzelne Kohlenstoffnanoröhren mit Verzweigungen aus Aluminiumoxid erhalten werden

und interessante Eigenschaften für elektronische Anwendungen gezeigt werden [163, 164], eine flächenhafte Anordnung verzweigter CNTs ist der Literatur allerdings unbekannt. Neben einer einfachen Verzweigung konnten mehrfache Verzweigungen der CNTs realisiert werden. Beide Varianten sind in Abbildung 5.19 zu sehen. Abbildung 5.19 b zeigt ebenfalls laterale Fortsätze, wie sie in Abbildung 5.14 dargestellt sind.

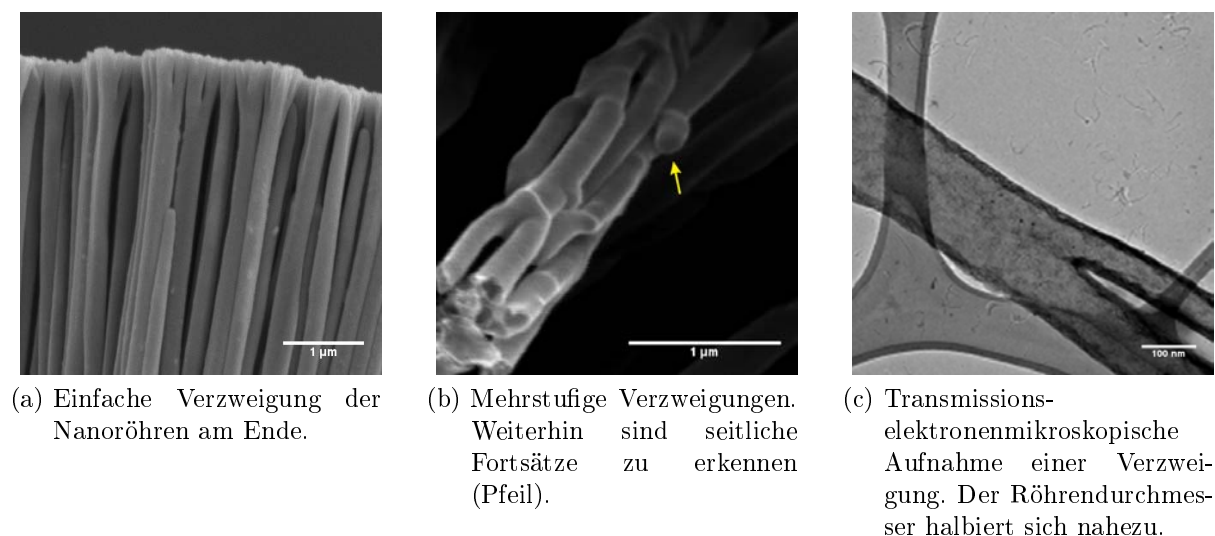


Abbildung 5.19: Verzweigte Kohlenstoffnanoröhre, die der Porenmorphologie des verwendeten Aluminiumoxids entspricht.

Für die Herstellung der Proben wurde kommerzielles Aluminiumoxid verwendet, bei dem häufig Verzweigungen am unteren Ende der Poren beobachtet werden können, da eine Reduzierung der Anodisierungsspannung ein Ablösen des Oxids von der Elektrode vereinfacht. Grundsätzlich können diese Verzweigungen jedoch an beliebigen Stellen und in einem nahezu beliebigen Verzweigungsgrad hergestellt werden.

Neben der verzweigten Morphologie wurde eine Optimierung der Geometrie der Röhrenenden untersucht, um dem Naturvorbild besonders nahe zu kommen. Dazu wurde das Aluminiumoxid/Kohlenstoff-Komposit ebenfalls der Plasma-Behandlung (vgl. Kap. 4.2) unterworfen, allerdings für eine verlängerte Zeit von einer Stunde, um ein verbessertes Tiefen-Ätzen zu erreichen. Anschließend wurde ein Parylenfilm (vgl. Kap. 5.2.4) auf die plasma-behandelte Oberfläche abgeschieden. Die Proben wurden dann bei 750 °C für 10 min in Argon getempert, um den Polymerfilm zu carbonisieren. Schließlich wurde eine zweite Plasma-Behandlung der Oberfläche für 5 min durchgeführt, um die obere Kohlenstoffdeckschicht zu entfernen. Die entstandene Struktur zeigt Abbildung 5.20.

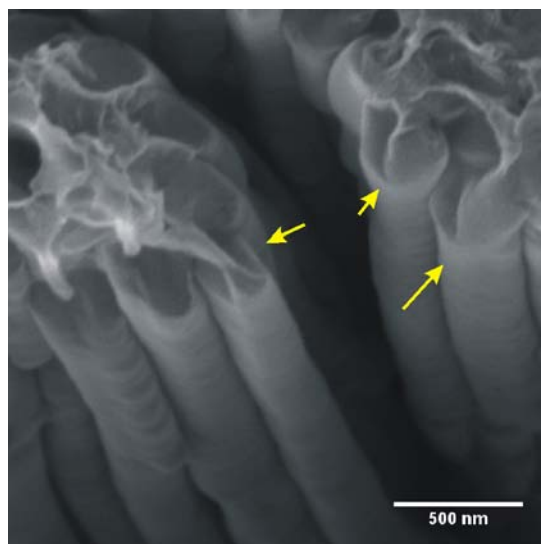


Abbildung 5.20: Ausbildung von spatulae-ähnlichen Fortsätzen auf den CNT-Enden durch Erzeugung eines Gradientenmaterials entlang der Röhrenachse.

Während die Röhren aus dem CVD-Prozess einen steifen Charakter (Abb. 5.20, unten) besitzen, sind die Fortsätze am oberen Ende aus Parylen als Vorläufer von flexibler und lappenartiger Natur (Abb. 5.20, Kreise) und bieten so eine gute Möglichkeit, sich der Oberfläche anzupassen und eine hohe Kontaktfläche auszubilden. Die Ätzeit der zweiten Plasma-Behandlung muss allerdings noch optimiert werden, damit sich keine zusätzlichen Stege zwischen den einzelnen so erzeugten “spatulae” ergeben.

Außer den genannten Vorteilen und Einstellungsmöglichkeiten bei der Verwendung von Röhren aus der Templat-Methode liegt auf der unteren Seite der Proben ein durchgängiger Kohlenstofffilm vor, der die einzelnen Röhren verbindet und sich durch eine hohe Flexibilität auszeichnet. Dieser Untergrund ist von Vorteil, falls sich die artifiziellen Haftstrukturen einer rauen Oberfläche anpassen müssen. Die poröse Natur des Kohlenstofffilms (vgl. Abb. 4.11 a) ermöglicht nicht nur eine feste Verankerung zwischen Röhren und zum Beispiel einer aufgetragenen Polymerschicht (Abb. 5.21 a), die teilweise in das Röhreninnere eindringen kann, sondern erlaubt grundsätzlich auch eine Zuführung von Flüssigkeiten zur Röhrenspitze hin, sodass Flüssigkeitsbrücken an der Kontaktfläche ausgebildet werden können. Derartige Haftmechanismen sind von verschiedenen Insekten [165] bekannt, bei denen ein Flüssigkeitsfilm aus einem lappenartigen Fortsatz (arolium) zwischen Fuß und Oberfläche aus einer Drüse abgesondert wird, der die Adhäsion zusätzlich erhöht.

Durch den weiteren Zugang zum Innenraum der Röhren können die Röhren auch mit einem anderen Material gefüllt werden, das günstigere Haftkräfte (vgl. Kap. 5.3.4.2) ausbildet. In Abhängigkeit von den gewählten Abscheidungsbedingungen und von der Gestalt des Templats kann zudem eine automatische Büschelbildung von Röhren gesteuert werden, die den Dimensionen des Naturvorbilds sehr nahe kommt (Abb. 5.21 b). Als Triebkraft können hier Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Röhren gesehen werden

[166], sodass keine lithographischen Strukturierungsmaßnahmen eingesetzt werden müssen.

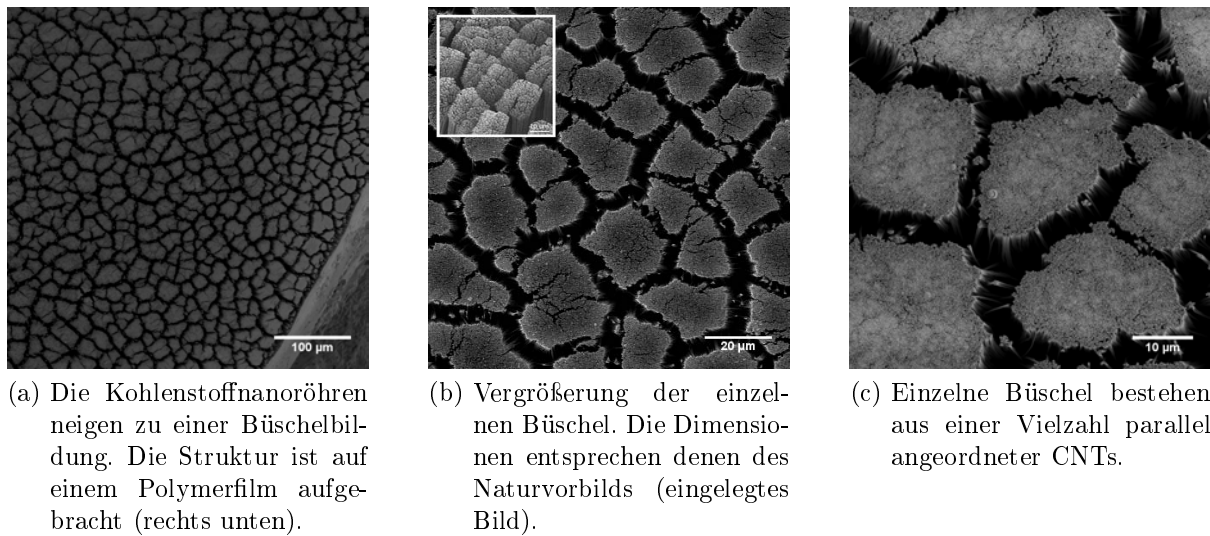


Abbildung 5.21: Büschelbildung parallel angeordneter CNTs.

Um die Fähigkeiten der hergestellten CNT-Anordnungen zu untersuchen, erfolgten erste Messungen verschiedener Strukturen mit 200 nm Röhrendurchmesser am MPI für Metallforschung in Stuttgart. Es wurde ein speziell entwickeltes Mikrotribometer [167] verwendet, bei dem eine Saphir-Kugel über die Struktur bewegt wird. Hierbei können die Haft- und Reibkräfte ermittelt werden. Die maximal ermittelte Adhäsionskraft lag dabei bei  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ nN/nm}^2$ . Für alle Proben wurden Reibkoeffizienten  $>1$  ermittelt, die auf Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen sind. Die hergestellten Strukturen können somit als günstiges Material für zukünftige Experimente gesehen werden. Diese müssen sich vor allem mit der Verkleinerung der Röhrendurchmesser und dem Einfluss der Wandstärken und terminalen Geometrien beschäftigen.

### 5.3.4 Theoretische Betrachtungen zu den über Van-der-Waals-Kräfte vermittelten Hafteigenschaften einzelner Kohlenstoffnanoröhren

#### 5.3.4.1 Lennard-Jones-Potential

Eine Betrachtung anziehender und abstoßender Wechselwirkungen kann auf atomarer Ebene mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials erfolgen und beschreibt eine Näherung der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen im Abstand  $r$ ,

$$\phi = \frac{P}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (5.4)$$

in der  $C$  die London-Van-der-Waals-Konstante bezeichnet.

Während der erste Term der Gleichung repulsive Wechselwirkungen nach Pauli beinhaltet, werden mit dem zweiten Term attraktive Wechselwirkungen beschrieben, die eine  $r^{-6}$ -Abhängigkeit aufweisen. Diese werden als Van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet, die neben den Dispersionskräften weiterhin die Keesom- und Debye-Energien berücksichtigen.[168]

Durch Ableitung von Gleichung 5.4 kann der zugehörige Kraftverlauf als Funktion des Abstandes erhalten werden:

$$F = \frac{d\phi}{dr} \quad (5.5)$$

Abbildung 5.22 zeigt qualitativ den Verlauf des Lennard-Jones-Potentials und der zugehörigen Lennard-Jones-Kraft. In großer Entfernung überwiegen die attraktiven Kräfte. Ab einer bestimmten Annäherung zweier Teilchen zueinander beginnt der repulsive Anteil zu dominieren. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt ein Energieminimum vor.

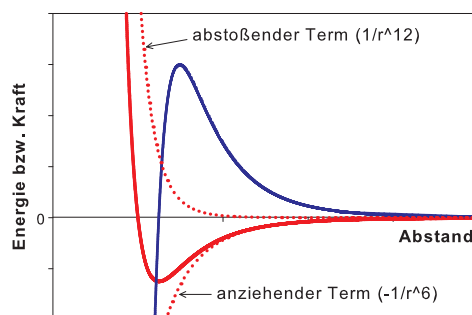


Abbildung 5.22: Lennard-Jones-Potentialverlauf (rot) und Kraftverlauf (blau)

Das Lennard-Jones-Potential berücksichtigt allerdings nur die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen, eine Übertragung auf komplexere Geometrien ist deshalb nicht ohne Weiteres möglich.

#### 5.3.4.2 Hamaker-Ansatz für komplexe Geometrien

Hamaker [169] formulierte 1937 einen Ansatz, der es erlaubt, eine mathematische Beziehung für die abstandsabhängigen Wechselwirkungen geometrisch komplexerer Körper zu erhalten. Zwar müssen solche Wechselwirkungen im Fall von Atomen oder Molekülen grundsätzlich mit Methoden der Quantenmechanik beschrieben werden, können aber auch mit klassischen Methoden behandelt werden, da sich Moleküle als Partikel mit einer gewissen Ladungsverteilung betrachten lassen. Dies führt zu einer großen Vereinfachung bei der Behandlung solcher Phänomene.[142] Bei der Betrachtung von Wechselwirkungen von Körpern im Mikro- und Nanometermaßstab spielen vor allem Abstände im Bereich weniger Nano- bis Mikrometer eine entscheidende Rolle.

Kleinere Abstände werden durch die Geometrie bedingt kaum eingenommen, weshalb abstoßende Wechselwirkungen in einer solchen Betrachtung vernachlässigt werden können. Der Hamaker-Ansatz betrachtet deshalb nur den anziehenden Term des Lennard-Jones-Potentials (Gl. 5.4) und summiert über die Wechselwirkung aller Teilchen  $N$  zweier Körper (1 und 2):

$$\phi = - \int_{N_1} dN_1 \int_{N_2} dN_2 \frac{C}{r^6} \quad (5.6)$$

Durch Verwendung der Anzahlldichte  $\varrho$ ,

$$dN = \varrho dV \quad (5.7)$$

die die Anzahl an Atomen pro Volumeneinheit beschreibt, folgt

$$\phi = - \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \frac{\varrho^2 C}{r^6} \quad (5.8)$$

Die differentiellen Volumenelemente  $dV$  müssen dabei so formuliert werden, dass die Geometrie des betrachteten Körpers hinreichend beschrieben wird. Dieser Sachverhalt soll für zwei in Kapitel 5.3.3 gezeigte Röhrengeometrien (s. Abb. 5.24) näher betrachtet werden. Zunächst wird von einem System Punkt-Scheibe [142] ausgegangen, um die Wechselwirkungen eines Atoms oder Moleküls mit einer ebenen Wand zu bestimmen (Abb. 5.23).

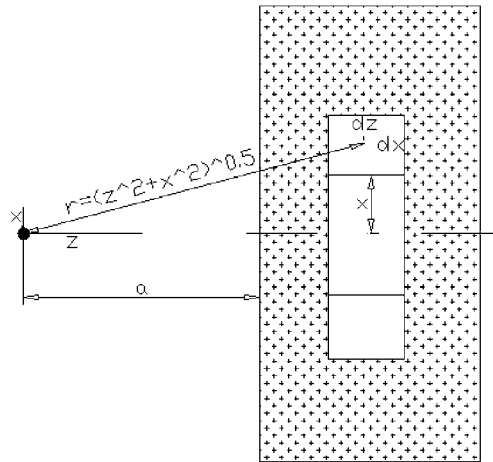


Abbildung 5.23: System Punkt-Scheibe

Das differentielle Volumenelement eines Kreisrings kann dabei beschrieben werden als

$$dV_1 = \pi(x + dx)^2 dz - \pi x^2 dz \approx 2\pi x dx dz \quad (5.9)$$

Unter Verwendung der Anzahldichte (Gl. 5.7) kann die Anzahl an Teilchen in diesem Volumenelement erhalten werden

$$dN_1 = \varrho_1 2\pi x dx dz \quad (5.10)$$

Für das System Punkt-Scheibe folgt somit [169] unter Betrachtung von Abbildung 5.23:

$$\phi = - \int_{z=a}^{\infty} \int_{x=0}^{\infty} \frac{C \varrho 2\pi x dx dz}{r^6} = - \int_{z=a}^{\infty} \int_{x=0}^{\infty} \frac{C \varrho 2\pi x dx dz}{(z^2 + x^2)^3} = - \frac{\pi \varrho C}{6a^3} \quad (5.11)$$

Das System Punkt-Scheibe wird nun im Folgenden auf ein System Scheibe-CNT erweitert, indem über die Geometrie des zweiten Körpers (CNT) integriert wird, um schließlich die Haftkräfte der Kohlenstoffröhren mit einer ebenen Wand zu erhalten. Dabei wurden zwei Geometrien von Kohlenstoffröhren näher untersucht: Typ 1, der einer Hohlröhre mit Wandstärke  $R_a - R_i$  gleicht, und Typ 2, der sich ebenfalls durch eine Hohlröhre, jedoch mit einer geschlossenen Kappe in Form einer hohlen Halbkugel, auszeichnet. Beide Geometrien sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

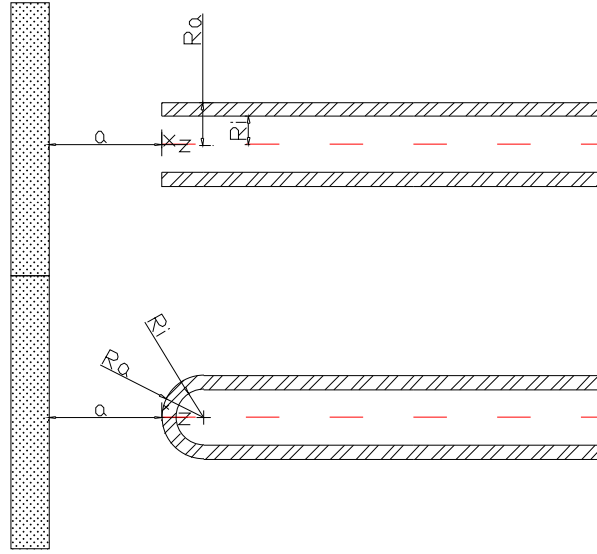


Abbildung 5.24: System Scheibe-CNT (oben: Typ 1, unten: Typ 2)

Durch Wahl geeigneter Koordinaten folgt für Typ 1:

$$\phi = - \int_{N_2} \frac{\pi \varrho_1 C}{6a^3} dN_2 = - \int_{V_2} \frac{\pi \varrho_1 \varrho_2 C}{6a^3} dV_2 = - \int_{z=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{r=R_i}^{R_a} \frac{\pi \varrho_1 \varrho_2 C}{6(a+z)^3} r dr d\varphi dz \quad (5.12)$$

und nach Integration

$$\phi = - \frac{\pi^2 \varrho_1 \varrho_2 C (R_a^2 - R_i^2)}{12a^2} \quad (5.13)$$



Für Typ 2 wird zunächst eine Kugelgeometrie [142] beschrieben mit

$$dV = \pi x^2 dz \quad (5.14)$$

und einer Abhängigkeit von  $x$  und  $z$  zu

$$x^2 = (2R - z)z \quad (5.15)$$

Aus Gleichung 5.11 folgt unter Verwendung von Gleichung 5.14 und 5.15 eine Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen einer Ebene und einer Halbkugel aus Vollmaterial:

$$\phi = -\frac{\pi^2 \varrho_1 \varrho_2 C}{6} \int_0^R \frac{(2R - z)z}{(a + z)^3} dz = \pi^2 \varrho_1 \varrho_2 C \left[ -\frac{(R + a)}{3(a + z)} + \frac{a(2R + a)}{12(a + z)^2} - \frac{1}{6} \ln(a + z) \right]_0^R \quad (5.16)$$

Die vollständige Wechselwirkung der Wand mit Typ 2 kann durch Addition der Halbkugel- und Zylindergeometrie erhalten werden, die vorhandenen Hohlräume werden subtrahiert:

$$\begin{aligned} \phi = \pi^2 \varrho_1 \varrho_2 C \left\{ \left[ -\frac{(R_a + a)}{3(a + z)} + \frac{a(2R_a + a)}{12(a + z)^2} - \frac{1}{6} \ln(a + z) \right]_0^{R_a} + \right. \\ \left. - \left[ \frac{-(R_a + a)}{3(a + R_a - R_i + z)} + \frac{a(R_a + R_i + a)}{12(a + R_a - R_i + z)^2} - \frac{1}{6} \ln(a + R_a - R_i + z) \right]_0^{R_i} + \right. \\ \left. - \frac{(R_a^2 - R_i^2)}{12(a + R_a)^2} \right\} \quad (5.17) \end{aligned}$$

Die Van-der-Waals-Kräfte werden jeweils durch Ableiten der Wechselwirkungsenergien (Gl. 5.5) der jeweiligen Systeme erhalten. Außerdem wird eine so genannte Hamerkonstante  $A_{ij}$  eingeführt, die sich aus dem Produkt der Konstanten

$$A_{ij} = \pi^2 \varrho_i \varrho_j C \quad (5.18)$$

zusammensetzt. Beim Hamakeransatz resultieren für jeden Fall stets Ausdrücke, die sich aus einem reinen geometrischen Anteil und der reinen Stoffkonstante in Form der Hamakerkonstante  $A_{ij}$  zusammensetzen. Diese hängt nur vom Material und nicht von der Geometrie ab. Diese Aufteilung stellt den eigentlichen Charme des Ansatzes dar.

Es ist somit ersichtlich, dass die Geometrie des Körpers einen entscheidenden Einfluss auf die Haftkräfte besitzt, daneben aber eine große Hamakerkonstante des Materials günstig für die Ausbildung von Haftkräften ist.

Graphitische Röhren besitzen neben den günstigen mechanischen Eigenschaften eine

sehr hohe Hamakerkonstante von etwa  $60 \cdot 10^{-20} J$ , wohingegen die Hamakerkonstante von Metallen üblicherweise nur halb so groß ist. Interessanterweise besitzen polymere Materialien sehr viel niedrigere Hamakerkonstanten von häufig  $3 - 7 \cdot 10^{-20} J$ . [170, 168] Es ist deshalb erstaunlich, dass Haftuntersuchungen auf der Basis polymerer Systeme durchgeführt werden, da sich diese vor diesem Gesichtspunkt nicht für synthetische Haftstrukturen eignen sollten.

Die Hamakerkonstante  $A_{ij}$  eines Materials kann über verschiedene Methoden wie die Lifschitz-Theorie, durch AFM-Messungen oder durch Messungen der Oberflächenspannung ermittelt werden. [171, 168, 172]

Ist die Hamakerkonstante für Material 1 und 2 bekannt, kann eine Hamakerkonstante  $A_{12}$  über das geometrische Mittel [173] zweier Hamakerkonstanten erhalten werden:

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} \quad (5.19)$$

Diese Stoffgröße lässt zunächst nur Aussagen über das Verhalten zwischen zwei Körpern im Vakuum zu. Für die Berechnung einer Hamakerkonstante für zwei Materialien 1 (und 2) in einem Medium 3, gilt:

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2$$

und

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

Abbildung 5.25 zeigt die berechneten Haftkräfte zwischen Kohlenstoffröhren und einer senkrecht dazu verlaufenden, ebenen Wand als Modellsystem. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde eine doppellogarithmische Auftragung gewählt. Als Material wurde sowohl für den Haftkörper als auch für die Wand Graphit angenommen und eine Hamakerkonstante von  $60 \cdot 10^{-20} J$  verwendet. Neben den Röhren vom Typ 1 und Typ 2 wurden zum Vergleich ebenfalls Kugelgeometrien berücksichtigt.

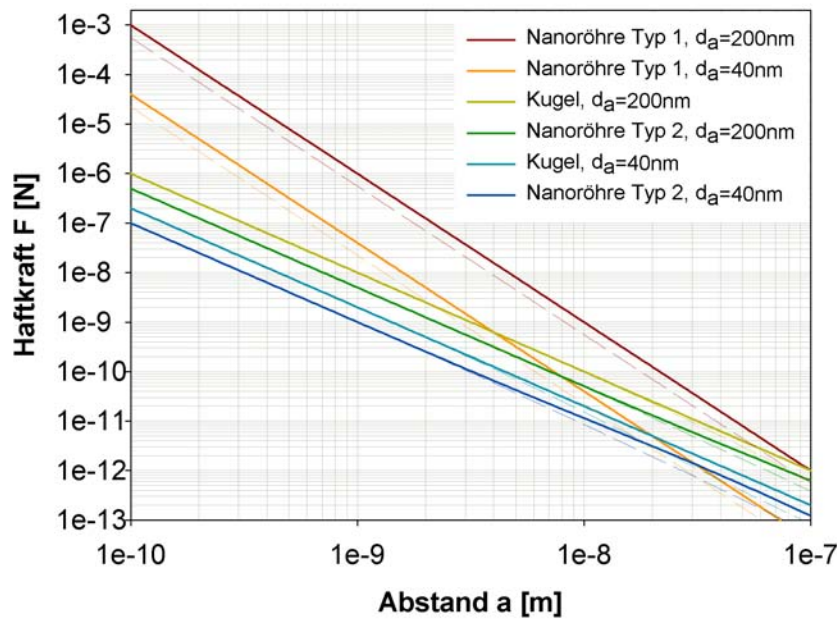


Abbildung 5.25: Abstandsabhängigkeit der Haftkräfte für verschiedene Geometrien

Während die durchgezogenen Linien Systeme aus Vollmaterial darstellen, beschreiben die gestrichelten Verläufe der Graphen Hohlkörper mit einem Durchmesser Verhältnis  $d_{\text{außen}}/d_{\text{innen}} = 1,5$ . Es ist zu erkennen, dass die Haftkräfte für alle Systeme eine starke Abstandsabhängigkeit von der Wand besitzen und bereits nach wenigen Nanometern um mehrere Zehnerpotenzen abfallen. Die besten Haftkräfte zeigen in dem Modell die Nanoröhren vom Typ 1, gefolgt von der Kugelgeometrie mit 200 nm Durchmesser und den Nanoröhren vom Typ 2. Bei allen Geometrien besitzen die Körper aus Vollmaterial und diejenigen mit größerem Durchmesser (200 nm verglichen zu 40 nm) höhere Haftkräfte. Dies ist damit zu erklären, dass sich mehr Teilchen in unmittelbarer Nähe der Wand befinden, die mit dieser wechselwirken können. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die großen Körper eine wesentlich höhere Masse besitzen, die mit der zweiten Potenz des Durchmessers im Fall des Zylinders und mit der dritten Potenz des Durchmessers im Fall der Kugel ansteigt. Außerdem kann bei der Verwendung kleinerer Körper von der Möglichkeit einer höheren Flächendichte und somit von einer höheren Anzahl von Kontaktpunkten ausgegangen werden. Interessanterweise besitzen hier sogar die hohlen Zylindergeometrien (Typ 1) eine höhere Haftkraft als die Kugeln mit demselben Außendurchmesser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die Krümmung der halbsphärischen Endung weniger Teilchen in der Nähe der Oberfläche vorliegen als dies beim Hohlzylinder mit dem betrachteten Durchmesser Verhältnis der Fall ist. Der Einfluss der Teilchen, die einen nur wenige Angström erhöhten Abstand besitzen, ist somit sehr schwach. Dieser Sachverhalt liegt ebenfalls vor, wenn die Unterschiede der reinen Zylinderform (Hohlmaterial und Vollmaterial) mit den Geometrien mit rundem Ende

betrachtet werden: Während die Kurven der reinen Zylinder (Hohlmaterial und Vollmaterial) beim Schnitt mit der Ordinate unterschiedliche Abstände besitzen, schneiden sich die Kurven der anderen Geometrien (Hohlmaterial verglichen mit Vollmaterial) nahezu in einem Punkt, da hier wiederum der Nahbereich von wenigen Nanometern von der Wand dominiert.

Das Modell kann somit prinzipiell verschiedene Geometrien und Materialien unter der Annahme der vorgestellten Näherungen beschreiben und gibt eine Möglichkeit zur Berechnung der Haftkräfte. Das Modell zeigt, dass eine starke Abhängigkeit der Haftkräfte von der Geometrie besteht, diese aber auch durch die Wahl des Materials beeinflusst werden können. Eine Weiterentwicklung des Modells muss sich mit der Anpassung an die Messergebnisse beschäftigen und sollte sowohl die Deformation der Röhren als auch die Winkelabhängigkeit der Haftkräfte einbeziehen.

## 5.4 Sensoren auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren

### 5.4.1 Hintergrund

In den letzten Jahren wurden besondere Anstrengungen unternommen, Sensoren aus Großgeräten auszugliedern und diese in miniaturisierter Form einem Einsatz vor Ort zuzuführen. Heutige Sensoren sind bereits teilweise in der Lage, Sinnesorgane nachzuahmen, ähnlich dem Geruchs-, Geschmacks-, oder Tastsinn beim Menschen. Dadurch besteht die Möglichkeit, Informationen aus der Umwelt aufzunehmen und in ein räumlich und zeitlich aufgelöstes Signal zu übersetzen.

### 5.4.2 Stand der Technik CNT-basierter Sensoren

Kohlenstoffnanoröhren sind nicht nur vielversprechende Kandidaten für Gassensoren bei Konzentration des zu messenden Gases im ppm- oder ppb-Bereich [174, 175, 176], sondern darüberhinaus auch zur Detektion von DNS [177], chemischen Kampfstoffen [178] und Proteinen [179] geeignet. Auch der erfolgreiche Einsatz von Bio-Sensoren, bei denen Enzyme auf der Sensoroberfläche immobilisiert werden und die Enzymschicht nur eine bestimmte biologisch aktive Substanz erkennt, konnte bereits in der Literatur gezeigt werden.[180]

Daneben gewinnen auch nanoelektromechanische Sensorsysteme (NEMS) stetig an Bedeutung für die Druck-, Vibrations- und Beschleunigungsmessungen mit sehr hohen Sensitivitäten und Auflösungen.[181] Einzelne einwandige Kohlenstoffröhren besitzen nicht nur hohe Sensitivitäten gegenüber Gasen [174, 175], sondern auch gegenüber Deformationen der Röhren, was zum Beispiel im Bereich der Druckmessung von Interesse ist.

Zudem zeichnen sich CNT-basierte Sensoren durch eine schnelle Systemantwort gegenüber herkömmlichen Festkörper-Sensoren bei Raumtemperatur aus. Die Integration von Kohlenstoffröhren in Mikro-Komponenten stellt jedoch eine große Herausforderung für ihre Implementierung dar. Anstrengungen, die unternommen wurden, um diese Limitierung zu überwinden, beinhalten zum Beispiel die Kontaktierung von einzelnen Kohlenstoffröhren unter hohem Aufwand oder die Verwendung von Interdigital-Strukturen und Transistoren, bei denen eine größere Anzahl von CNTs ungeordnet auf die Kontakte verteilt werden (Abb. 5.26).

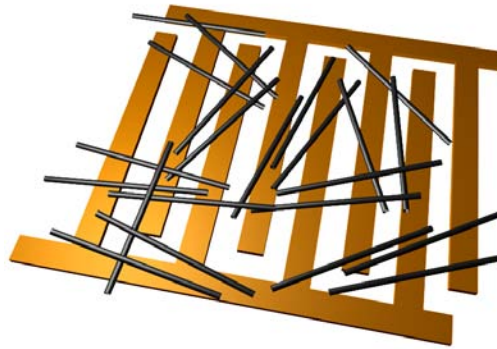


Abbildung 5.26: Typischerweise verwendete Interdigitalstruktur zur Kontaktierung von Kohlenstoffnanoröhren

Allerdings besitzen Sensor-Konfigurationen mit ungeordneten CNTs nur eine begrenzte Einsatzmöglichkeit wegen der Ungleichmäßigkeit der Länge und des Durchmessers.

### 5.4.3 Herstellung einer integrierten Sensor-Architektur auf Basis angeordneter Kohlenstoffnanoröhren

Basierend auf der parallel angeordneten CNT-Struktur (Abb. 4.9) wurden in den vorliegenden experimentellen Arbeiten verschiedene Sensoren als resistive Signalumformer realisiert. Die elektrisch leitfähigen Kohlenstoffschichten an beiden Enden der Röhren spielten dabei eine Schlüsselrolle, um eine einfache Integration der Nanoröhren in ein makroskopisches Bauteil zu ermöglichen und die Röhren zu adressieren. Nach einer Applikation photolithographischer Methoden auf den Kohlenstoffdeckschichten konnten einzelne, frei stehende Kohlenstoffnanoröhrenbündel auf einfache Weise elektrisch kontaktiert werden und somit für den Einsatz als physikalische (Druck, Vibration, Beschleunigung, Gasfluss), chemische (Gase) und biologische (DNS, Proteine) Sensoren vorgesehen werden.

Zunächst wurde ausgehend vom Aluminiumoxid/Kohlenstoff-Komposit (vgl. Kap. 4.2) eine etwa 500 nm dicke Passivierungsschicht aus Parylen (vgl. Kap. 5.2.4) auf die obere Kohlenstoffdeckschicht abgeschieden. Der nominelle Porendurchmesser der Aluminiumoxidproben betrug 200 nm. Anschließend wurden definierte Bereiche mit Hilfe photolithographischer Methoden prozessiert, kombiniert mit Methoden des Plasma-Ätzens. Beide Seiten des Komposits wurden dann mit einer 50 nm dicken Goldschicht versehen, die durch Sputtern aufgetragen wurde. Der Goldfilm wurde erneut mit Hilfe photolithographischer Methoden kombiniert mit säure-basierten Ätzprozessen strukturiert, um den elektrischen Kontakt zu realisieren. Als letzter Schritt wurden Teile der Kohlenstoffdeckschicht entfernt (Abb. 5.27).

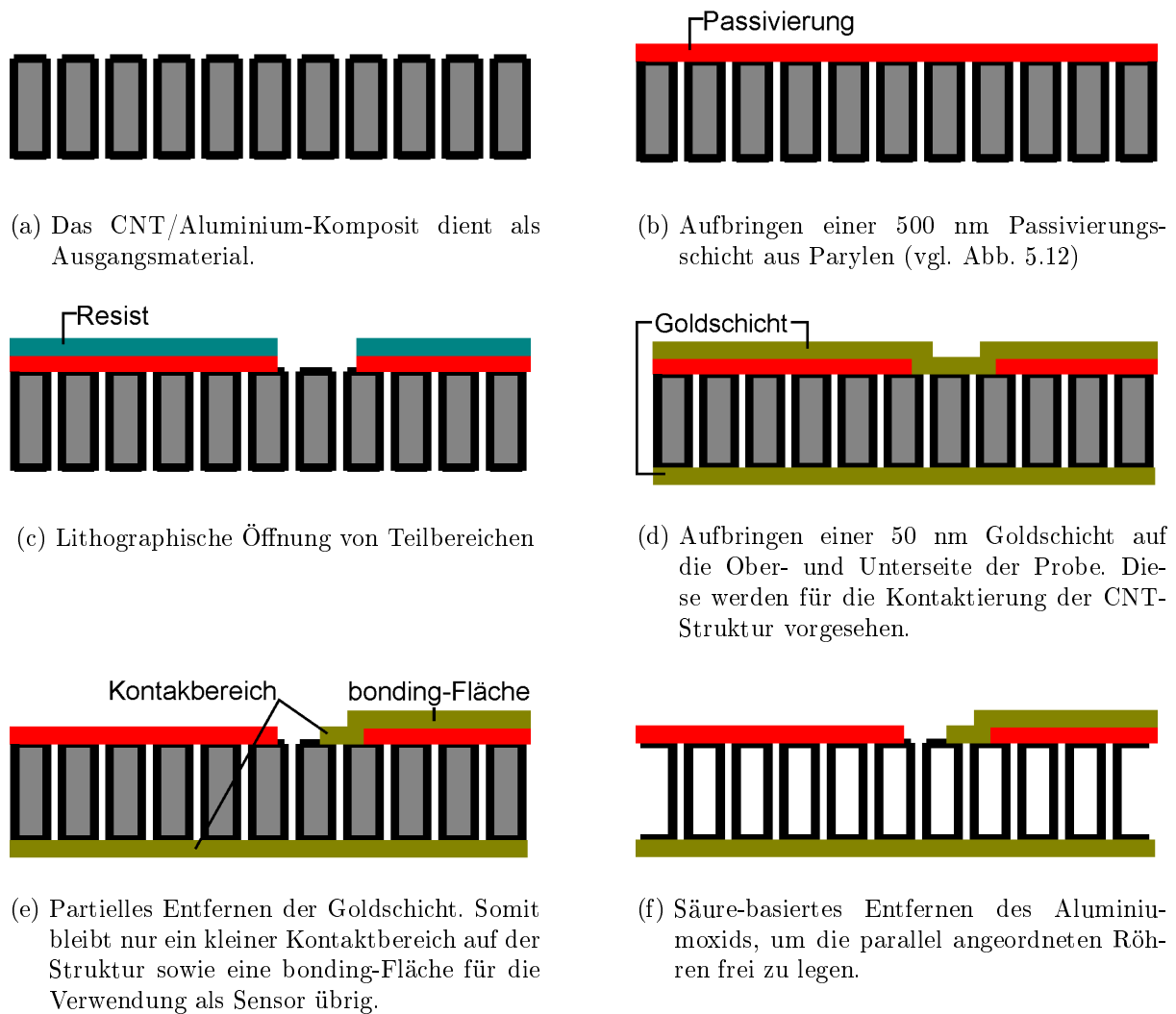


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung der Prozess-Schritte, die für die Mikrostrukturierung und Kontaktierung des Sensorbauteils angewendet wurden.

Eine einfache Elektroden-Formation an beiden Enden der Kohlenstoffröhren war mit Hilfe der integrierten Kohlenstoffschichten möglich. Für die Kontaktierung wurde die gesamte Unterseite der Probe als Kontaktfläche verwendet, auf der Oberseite wurde lediglich die bonding-Fläche kontaktiert. Die obere Elektrode definiert hierbei die effektive Kontaktfläche, da die laterale Leitfähigkeit zwischen den Röhren aufgrund hoher Kontaktwiderstände begrenzt ist.[182, 183]

Die mit den Strukturierungsprozessen nach Abbildung 5.27 erhaltene Sensor-Architektur ist in Abbildung 5.28 schematisch dargestellt, die zugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt Abbildung 5.29.

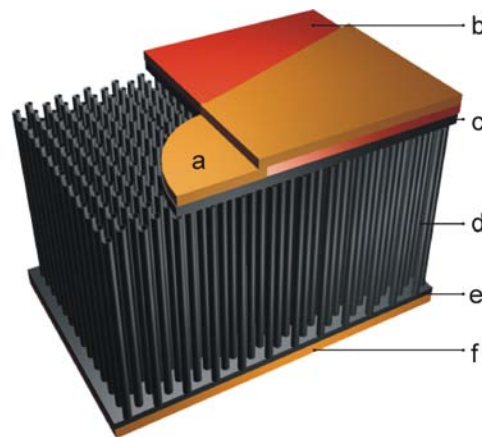
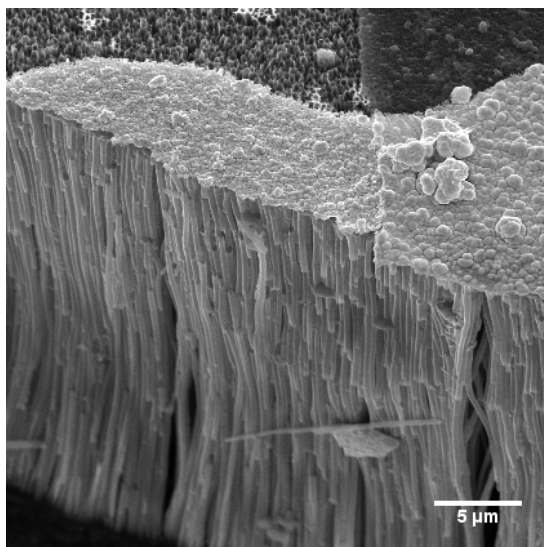
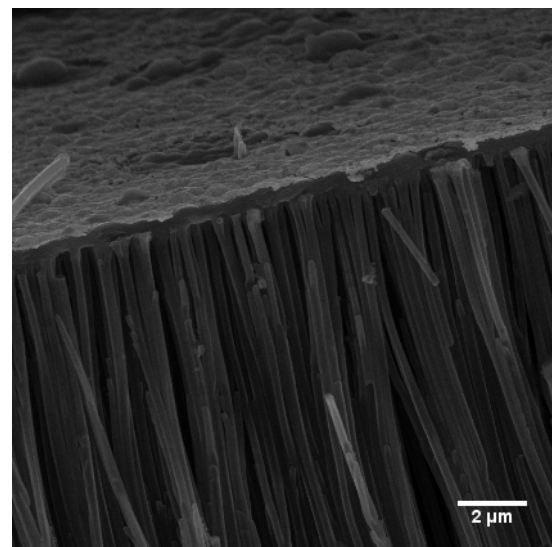


Abbildung 5.28: Schematischer Aufbau der Sensorarchitektur. a) CNT-Goldkontakt auf der oberen Kohlenstoffdeckschicht. Dieser geht in die bonding-Fläche über. b) Parylen-Passivierung unterhalb der bonding-Fläche. c) Geschlossene Kohlenstoffdeckschicht oberhalb der angeordneten CNTs. d) Angeordnete Kohlenstoffnanoröhren. e) Untere Kohlenstoffdeckschicht. f) Unterer Goldkontakt.



(a) Sensorarchitektur entsprechend Abb. 5.28



(b) Vergrößerte Ansicht, die die angeordneten Kohlenstoffnanoröhren im Abstand zueinander zeigt. Auf der oberen Kohlenstoffdeckschicht befindet sich ein Goldkontakt.

Abbildung 5.29: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Sensorarchitektur

Die erhaltene Sensor-Struktur ist biegsam und kann in einer Größe von mehreren Quadratzentimetern hergestellt werden. Dadurch ist die Möglichkeit einer hohen Flächendichte einzelner Sensoren gegeben (vgl. Abb. 5.33).

Die Spannungs-Stromstärke-Charakteristik der hergestellten Sensoranordnungen war anfangs mehr linear, da neben halbleitenden CNTs auch metallische Röhren vorliegen. Es wurde deshalb eine Vorbehandlung (Abb. 5.30) der Struktur mit hohen Stromflüssen



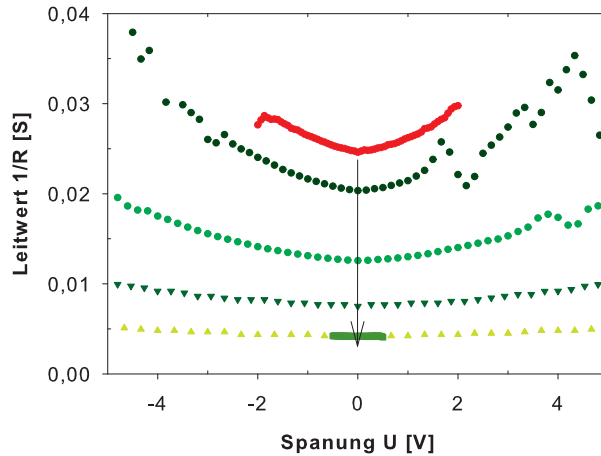


Abbildung 5.30: Prä-Konditionierungsprozess vor der eigentlichen Sensor-Messung. Der anfängliche Leitwert (rot) sinkt durch die Behandlung ab, da metallische Röhren zerstört werden und bleibt anschließend stabil (grün), wenn geringe Spannungen verwendet werden.

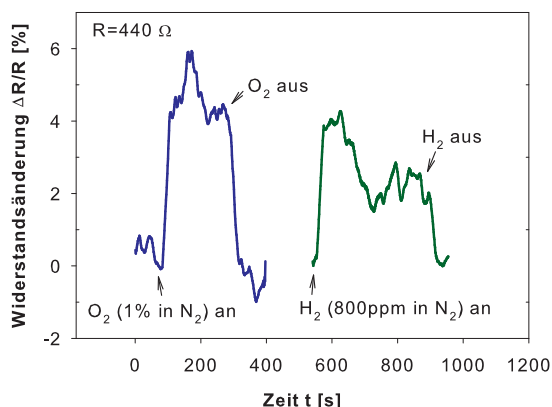
durchgeführt, die die metallischen Röhren zerstört und zu einer ausgeprägteren halbleitenden Charakteristik der Anordnung führt. Hierdurch fällt der Leitwert der Struktur während der Behandlung ab. Anschließend wurden die Messungen nur in einem kleinen Spannungsbereich durchgeführt ( $-0,5\text{ V}..0,5\text{ V}$ ), in dem die Leitfähigkeit der Struktur stabil bleibt. Für die Messungen wurden stets Strukturen mit hohen Widerständen (mehrere  $k\Omega$ ) eingesetzt.

Die realisierte Sensor-Architektur stellt einen prinzipiell neuen Ansatz für einen mikro-nano-integrierten Sensor dar, der mit Hilfe der Templatisierung und mit anschließenden photolithographischen Prozessen hergestellt wurde. Dieser kann als Grundlage für verschiedenste Sensor-Anwendungen dienen. Die Eigenschaften der Struktur können im Hinblick auf die Ziel-Anwendung, zum Beispiel als Druck-, Vibrations-, Beschleunigungs- und Gassensor optimiert werden, indem der Röhrendurchmesser, die Wandstärke, der Grad der Graphitisierung und die Länge der Röhren über die Syntheseparameter angepasst werden.

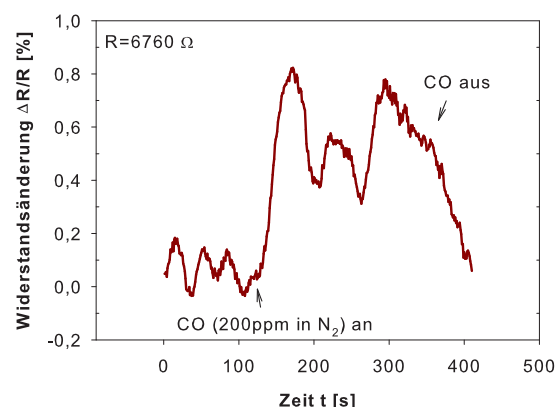
### 5.4.3.1 Gassensor

Die hohe Dichte der Röhren und der durch das Templat definierte Röhrenabstand waren die Grundlage für den Bau eines Gassensors, da durch die hohe Oberfläche (vgl. Abb. 5.11) eine gute Interaktion der Gasmoleküle mit der Röhrenwand gewährleistet wird. Die gesamte Goldunterseite und die definierten bonding-Pads auf der Oberseite wurden verwendet, um eine einfache Kontaktierung der Nanoröhren mit der makroskopischen Welt zu schaffen und um eine Sensitivität gegenüber Gasen zu untersuchen. Die Widerstandsänderung erfolgte in einer Test-Kammer, die die Möglichkeit variabler Gasarten und Gasflussmengen bietet.

Erste Messungen (Abb. 5.31) zeigten eine Sensitivität gegenüber  $O_2$  und  $H_2$  unterhalb von 1 %. Die Messungen wurden hierzu bei erhöhten Temperaturen des Sensor-Bauteils ( $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die Sensitivität gegenüber CO lag dagegen bei Raumtemperatur bereits im Bereich von 200 ppm, wobei die erhaltenen Charakteristika durch die dicken Wände und die Durchmesser der Röhren limitiert sind. Auf der anderen Seite kann davon ausgegangen werden, dass Defekte [184] des graphitischen Materials (vgl. Kap. 4.3) in der hergestellten Struktur die Chemisorption und Physisorption von Gasphasenspezies begünstigen.



(a) Gasempfindlichkeit gegenüber  $O_2$  und  $H_2$ . Die Messungen wurden bei einer Temperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.



(b) Gasempfindlichkeit gegenüber CO. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Abbildung 5.31: Empfindlichkeiten des Sensors gegenüber verschiedenen Gasen

Für die Verwendung als Gassensor ist deshalb eine Verringerung des Röhrendurchmessers und die Verwendung verringerter Wandstärken in zukünftigen Arbeiten vorgesehen. Auch die Funktionalisierung [57, 58, 59] der CNT-Oberfläche oder eine interne Dotierung [185] der Röhren verspricht Verbesserungspotentiale und eine gesteigerte und kontrolliertere Sensitivität und Selektivität gegenüber den zu detektierenden Gasen. Dazu können verschiedene Arten von Edelmetall-Katalysatoren (Pt, Pd, etc.) [57] oder Oxid-Filmen (z.B.  $MoO_x$ ) [59] auf die Wände der frei stehenden Kohlenstoffröhren appliziert

werden. Bei einer ortsselektiven Belegung der Struktur mit unterschiedlichen Katalysatormaterialien bietet die Sensor-Architektur außerdem die Möglichkeit zur Herstellung eines Multi-Gas-Sensors mit einem hohen Integrationsgrad.

### 5.4.3.2 Drucksensor

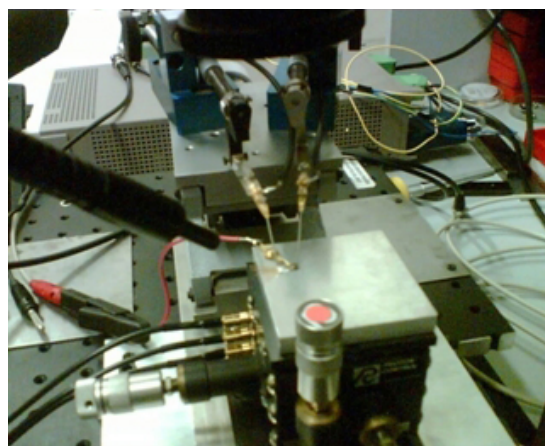
Die in Kapitel 5.4.3 vorgestellte Sensor-Architektur diene in weiteren Arbeiten zur Herstellung eines Drucksensors.

Die prinzipielle Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einzelner Röhren auf mechanische Verformung konnte bereits in der Literatur gezeigt werden.[186, 187, 188] Einzelne Kohlenstoffnanoröhren mussten unter hohem Aufwand kontaktiert werden. Die Deformation der Röhren erfolgte dann üblicherweise mit Hilfe der Spitze eines Rasterkraftmikroskops.

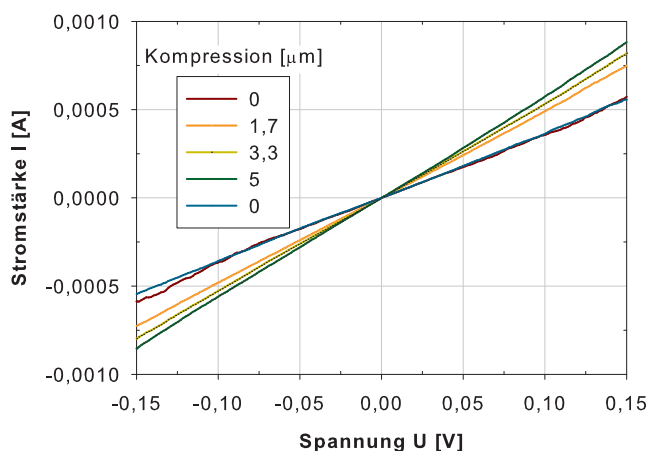
Während bei einwandigen Kohlenstoffnanoröhren [189] bei einer Deformation der Röhren eine Veränderung der Bandlücke und somit Leitfähigkeit angenommen wird, scheint bei mehrwandigen Röhren [188] besonders die Modifikation des Kontakt-Widerstandes zwischen Röhre und Elektrode zu dominieren. Die genauen Zusammenhänge zwischen elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren aufgrund von Deformationen, gerade beim Vorliegen von Defekten, sind Gegenstand intensiver Forschung und weiterhin mit Unsicherheiten behaftet.[189]

Zur Untersuchung einer Abhängigkeit des Leitwertes der Sensor-Architektur auf Deformation wurde die Struktur (Abb. 5.29) kontaktiert und auf einem Piezo-Tisch fixiert. Als Intendor wurde eine Spitze mit 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser verwendet, die Kontaktfläche schrittweise eingedrückt und anschließend zum unbelasteten Ausgangspunkt zurückgekehrt.

Abbildung 5.32 zeigt die Messapparatur und die im Verlauf des Experiments erhaltene Messkurve.



(a) Piezo-Messtisch



(b) Änderung der Leitfähigkeit bei Deformation

Abbildung 5.32: Messung der Abhängigkeit des Widerstandes der Struktur bei Erzeugung einer Deformation

Bei zunehmender Deformation der Struktur wurde hierbei eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet. Bei vollständiger Entlastung der Struktur konnte weiterhin eine gute Erholung festgestellt werden, bei der die Ausgangsleitfähigkeit wieder erreicht werden konnte.

Neben den genannten Effekten der Veränderung der Bandlücke sowie der Veränderung des Kontakt-Widerstandes muss im vorliegenden Fall von einem starken Einfluss durch die Bildung neuer Kontakte durch gegenseitig berührende CNTs während der Deformation ausgegangen werden. Hierdurch sinkt der Widerstand des Bauteils, die Leitfähigkeit nimmt zu. Dieser Effekt begünstigt die Anwendung der Struktur im Bereich von Druckmessungen. Durch den leichten und integrierten Aufbau und die Umformung des Messsignals durch Stauchung der Struktur ist eine Verwendung in gängigen Drucksensoraufbauten möglich. Weiterhin bietet die flexible und hautartige Natur der monolithischen Struktur (vgl. Abb. 4.10) die Möglichkeit einer Druckmessung mit hoher Ortsauflösung, falls mehrere Kontakte verwendet werden. Untersuchungen auf diesem Gebiet sind zur Zeit in Bearbeitung. Abbildung 5.33 zeigt einen ersten Prototypen mit einer Matrix-Anordnung von Kontaktpunkten, um eine hohe Ortsauflösung zu gewährleisten. Die Abstände der einzelnen Kontakte konnten dabei in einer Größenordnung unterhalb 50 Mikrometer realisiert werden, sodass zum Beispiel die sogenannte Zweipunktschwelle der menschlichen Haut ( $\geq 1$  mm) grundsätzlich unterschritten werden kann.

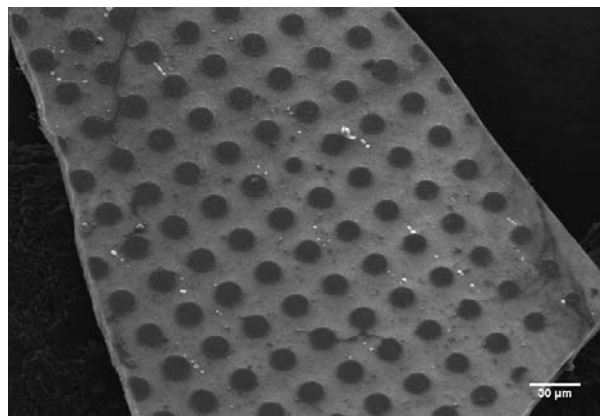


Abbildung 5.33: Matrix-Anordnung von Kontaktpunkten

Einsatzgebiete einer solchen Struktur können zum Beispiel in der Medizin für interoperative Chirurgie oder Prothetik oder im Bereich der Robotik gesehen werden.

## 6 Zusammenfassung

Die Anordnung und Integration von Kohlenstoffnanoröhren stellt eine große Herausforderung dar, will man in Zukunft diese Materialien in größerer Breite im Hinblick auf ihre außergewöhnlichen funktionellen Eigenschaften verwenden.

Ziel dieser Arbeit war es, Kohlenstoffnanoröhren über einen Abformprozess anzuordnen und die Röhrenlänge, den Röhrendurchmesser sowie die Wandstärke definiert einzustellen. Dadurch sollte die Integration flächig angeordneter Bereiche von Kohlenstoffnanoröhren erzielt werden und damit neue Einsatzmöglichkeiten von Kohlenstoffnanoröhren erschlossen werden.

### **Untersuchungen zur templatgestützten Herstellung hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren unter Verwendung von porösem Aluminiumoxid als formgebendes Material (Templat) durchgeführt. Dieses zeichnet sich durch parallel verlaufende, zylindrische Poren aus und konnte somit als Grundlage für die Abformung von Röhren dienen. Die Abbildung der porösen Form wurde durch eine Infiltration von Kohlenstoff erreicht. In einem Folgeschritt wurde das Negativ-Abbild der Poren durch säure-basierte Ätzprozesse in Form von hochgeordneten Kohlenstoffnanoröhren erhalten.

Nach einer Untersuchung der Abscheidungsbedingungen von Kohlenstoffen aus der Gasphase wurde eine chemische Gasphasenabscheidung zur Herstellung des Porenabdrucks bei vermindertem Druck und unter Verwendung von Propylen als Kohlenstoffvorläufer durchgeführt. Durch eine Optimierung der Abscheidungsbedingungen konnten gleichmäßige Schichten von Kohlenstoff in den Poren und auf den Deckflächen des porösen Aluminiumoxids erzeugt werden.

Eine anschließende besonders schonende Entfernung des formgebenden Aluminiumoxids führte zu einer neuartigen, monolitischen Kohlenstoffnanoröhren-Struktur, die sich durch parallel angeordnete Röhren auszeichnet, die zwischen zwei senkrecht zu den Röhrenachsen verlaufenden Kohlenstoffdeckschichten eingebettet sind. Die Struktur konnte in makroskopischen Dimensionen von mehreren Quadratzentimetern hergestellt werden und ist selbsttragend. In einer zweiten Ausführungsform wurde zunächst eine der Deckschichten durch eine Plasma-Behandlung entfernt und so angeordnete Kohlenstoffnanoröhren auf

einer flexiblen Kohlenstoffdeckschicht erhalten. Beide Strukturen sind von hautartiger Natur und erlauben eine Handhabung der flächig angeordneten Kohlenstoffnanoröhren frei von jeglichem Substrat. Außerdem sind Röhren und Deckschichten nicht voneinander getrennt, sondern gehen durch den Herstellungsprozess bedingt ineinander über und verleihen den Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen so eine außerordentlich mechanische Stabilität, gleichzeitig aber auch eine bemerkenswerte Flexibilität.

Bei einer näheren Charakterisierung der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen konnte gezeigt werden, dass sich diese aus hoch-texturierten, graphitischen Pyrokohlenstoffen zusammensetzen, in denen sich graphitische Domänen über mehrere Nanometer ausdehnen. Eine Temperaturbehandlung des Materials führte zu einer Erhöhung der Kristallinität. Weiterhin konnte die Morphologie der Röhren gut über die Wahl des formgebenden Materials und der Abscheidungsbedingungen eingestellt werden. Durch die Anpassung der Abscheidungsbedingungen konnte die Wandstärke der Röhren in weiten Bereichen variiert werden und die senkrecht verlaufenden Deckschichten durchgängig oder als poröser Film erzeugt werden. Auf diese Weise konnten die Eigenschaften der Strukturen für den Einsatz als funktionelles Material gezielt verändert werden.

### **Untersuchungen zum Anwendungspotential der hergestellten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen**

Um neue Anwendungsgebiete von Kohlenstoffnanoröhren aufzuzeigen und das Potential der hergestellten Strukturen zu untersuchen, wurden verschiedene Einsatzmöglichkeiten erarbeitet:

**Entwicklung neuartiger Kompositmaterialien** Auf Basis des Kohlenstoffnanoröhren-Monoliths konnten neuartige Kompositsysteme erzeugt werden, indem das formgebende Material, das zunächst durch das Aluminiumoxid eingenommen wurde, durch ein neues Material ersetzt wurde. Hierbei konnten poröse Keramiken und Metalle erzeugt werden, die die definierte Morphologie des Aluminiumoxids nachbilden und durch ausgerichtete Kohlenstoffnanoröhren verstärkt sind. Diese sind zum Beispiel für Anwendungen im Bereich der Katalyse von Interesse. In einem weiteren Ansatz gelang die Herstellung keramischer Schichtsysteme, indem die Phasenumwandlungen des Aluminiumoxids und deren veränderte Löslichkeit gegenüber säure-basierten Ätzprozessen genutzt wurde. Dadurch konnten Komposite mit Gradientenstruktur hergestellt werden, die aus parallelen Anordnungen von Kohlenstoffnanoröhren bestehen, in die senkrecht zur Röhrenachse verlaufende Keramik-Schichten eingebettet sind. Durch die Wahl der Synthese-Parameter konnte die Dicke der keramischen Schichten eingestellt werden. Diese Materialien stellen

vollständig neuartige isotrope Hochtemperaturkompositkeramiken dar.

**Entwicklung und Bau eines nanostrukturierten Mikroreaktors** Durch Ausnutzung des hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses der erzeugten Kohlenstoffnanoröhren und durch die Anordnung der Röhren zwischen den Kohlenstoffdeckschichten konnte ein erster vollintegrierter, nanostrukturierter Reaktor im kontinuierlichen Betrieb realisiert werden. Hierzu wurde die monolithische Struktur mit einem Gehäuse versehen und ein Fluss von Reaktanten senkrecht zur Röhrenachse um die Kohlenstoffnanoröhren geführt. Der entwickelte Reaktor-Typ ermöglicht eine Reaktionsführung auf einer sub-Mikrometer Skala und zeichnet sich durch ein Oberfläche-Volumen-Verhältnis von über  $5.000.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  aus, das den derzeitigen Stand der Technik mikrostrukturierter Reaktoren um mindestens zwei Größenordnungen übertrifft.

**Erzeugung artifizieller biomimetischer Haftstrukturen** Daneben gelang es, durch die Steuerung von Struktur-Funktions-Zusammenhängen artifizielle Haftstrukturen auf der Basis der angeordneten Kohlenstoffnanoröhren herzustellen. Hierbei diente das auf Keratin-Haaren basierende Haftsystem der Geckos als Vorbild für einen biomimetischen Ansatz. Durch die Verwendung unterschiedlicher Template und durch die Variation der Abscheidungsbedingungen im Herstellungsprozess konnten Röhrenmorphologien erzeugt werden, die dem Naturvorbild in bisher nicht gekannter Weise nahe kommen. Hierbei konnte sowohl die Anordnung ein- und mehrfach hierarchisch verzweigter Röhren, die Ausbildung unterschiedlicher Röhrenenden als auch die Herstellung von Röhren aus einem Gradientenmaterial realisiert werden. Dies gestattete die Einstellung mechanischer Eigenschaften und weiterer Haftparameter der Struktur. Weiterhin wurde ein theoretisches Modell entwickelt, das die Haftkräfte zwischen Röhren und Oberfläche unter Beachtung verschiedener Röhrenmorphologien berücksichtigt.

**Aufbau neuer Sensor-Architekturen** Außerdem konnte durch den Einsatz der monolithischen Struktur die Integrations- und Kontaktierungsfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhren für elektronische Komponenten erhöht werden. Durch eine gezielte lithographische Strukturierung und Kontaktierung der Kohlenstoffdeckschichten konnte das Schnittstellenproblem zwischen Nanoröhren und Mikrosystemtechnik überwunden werden. Dies erlaubte die Entwicklung einer integrierten Sensor-Architektur, die sowohl als Gas- als auch als Drucksensor realisiert wurde. Der entwickelte Gassensor-Prototyp zeigte dabei Sensitivitäten gegenüber  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  im Bereich mehrerer hundert ppm. Die Untersuchungen der Drucksensorik wiesen eine Abhängigkeit des elektrischen Leitwertes bereits bei einer

## 6 Zusammenfassung

geringen Deformation der Struktur sowie eine gute Erholung bei der Rückkehr in den unbelasteten Ausgangszustand nach.

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, wie vielfältig die Einsatzgebiete geordneter Kohlenstoffnanoröhren sind und insbesondere wie weit die Spannweite möglicher Anwendungen der erzeugten Kohlenstoffnanoröhren-Strukturen reicht. Diese werden von bisher verwendeten Materialien nicht abgedeckt.



# Nomenklatur

$a$	Abstand
$\vec{a}$	Einheitsvektor
$A_e$	Extinktionswinkel
AFM	Raster-Kraftmikroskop
$A_G$	Gesamtfläche
$A_{ij}$	Hamakerkonstante
$A_P$	Fläche einer Pore
$AR$	Aspektrate
At.-%	Atomprozent
$B$	Halbwertsbreite
$C$	London-Van-der-Waals-Konstante
$C()$	Oberflächenzentrum
CCVD	Katalytische chemische Gasphasenabscheidung
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
CVI	Chemische Gasphaseninfiltration
$d_{002}$	Netzebenenabstand
$d$	Durchmesser
$d_w$	Wandstärke
$\varepsilon$	Porosität
EDX	Energiedispersive Röntgenbeugung

$\eta$	dynamische Viskosität
$f$	Formfaktor (Zirkularität)
$F$	Kraft
Gew.-%	Gewichtsprozent
$H$	Höhe
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ISO	Isotroper Kohlenstoff
$L$	Länge
$\lambda$	Wellenlänge
$L_c$	Kristallitgröße
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
N	Anzahl
OA	Orientierungswinkel
$\phi$	Wechselwirkungsenergie
PLM	Polarisations-Lichtmikroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat
q-q	Quantil-Quantil
R	Radius
$Re$	Reynolds-Zahl
REM	Raster-Elektronenmikroskop
RF	Radio Frequenz
$\varrho$	Dichte
RL	Rauer laminarer Kohlenstoff
S/V	Oberfläche-Volumen-Verhältnis
SAED	Elektronenbeugung

SL	Weicher laminarer Kohlenstoff
SWCNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhre
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
$\theta$	Winkel
$U$	Umfang
$V_G$	Gesamtvolumen
$V_H$	Hohlvolumen
$w$	Geschwindigkeit
XRD	Röntgenbeugung

# Literaturverzeichnis

- [1] L. Radushkevich, V. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* **1952**, *26*, 88–95.
- [2] Wiles, Abrahamson, *Carbon* **1978**, *16*, 341–349.
- [3] R. Abrahamson, Wiles, *Carbon* **1999**, *37*, 1873–1874.
- [4] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [5] M. Endo, H. Kroto, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6941–6944.
- [6] J. Fischer, *Carbon Nanomaterials*, CRC Press, **2006**.
- [7] S. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579–1581.
- [8] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.
- [10] L. Vaccari, D. Tasis, A. Goldoni, M. Prato, *Nanostructures - Fabrication and Analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**.
- [11] S. Bellucci, *Phys. stat. sol. (c)* **2005**, *1*, 34–47.
- [12] P. Harris, *Carbon* **2007**, *45*, 229–239.
- [13] D. Bethune, C. Klang, M. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- [14] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49–54.
- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. Tomanek, D. Colbert, R. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10694–10697.
- [16] J. Liu, M. Shao, Q. Xie, L. Kong, W. Yu, Y. Qian, *Carbon* **2003**, *41*, 2101–2104.
- [17] W. Davis, R. Slawson, G. Rigby, *Nature* **1953**, *171*, 756.
- [18] P. Walker, J. Rakszawski, G. Imperial, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 133–140.

- [19] M. Jose-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 657–659.
- [20] W. Li, S. Xie, L. Qian, B. Chang, B. Zou, W. Zhou, R. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, *274*, 1701–1703.
- [21] Z. Ren, Z. Huang, J. Xu, J. Wang, P. Bush, M. Siegal, P. Provencio, *Science* **1998**, *282*, 1105–1107.
- [22] S. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. Rao, Z. Mao, E. Dickey, F. Derbyshire, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 25–30.
- [23] R. Andrews, D. Jacques, A. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. Dickey, J. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 467–474.
- [24] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. S. Iijima, *Science* **2004**, *306*, 1362–1364.
- [25] S. Chakrabarti, T. Nagasaka, Y. Yoshikawa, L. Pan, Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 720–722.
- [26] K. Park, J. Ryu, K. Kim, Y. Yu, J. Jang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2007**, *25*, 1261–1264.
- [27] R. Little, *J. Cluster Sci.* **2003**, *14*, 135–185.
- [28] R. Baker, M. Barber, P. Harris, F. Feates, R. Waite, *J. Catal.* **1972**, *26*, 51–62.
- [29] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, *32*, 335–349.
- [30] C. Deck, K. Vecchio, *Carbon* **2005**, *43*, 2608–2617.
- [31] C. Martin, *Science* **1994**, *266*, 1961–1966.
- [32] C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739–1746.
- [33] G. Possin, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 772–774.
- [34] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1217–1231.
- [35] R. Ryoo, S. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [36] R. Parthasarathy, K. Phani, C. Martin, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 896–897.
- [37] D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 4421–4425.
- [38] A. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.

- [39] C. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013–1015.
- [40] T. Asada, *Japanese Patent No. 310401* **1963**.
- [41] V. Sadasivan, C. Richter, L. Menon, P. Williams, *AIChE J.* **2005**, *51*, 649–655.
- [42] F. Li, L. Zhang, R. Metzger, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2470–2480.
- [43] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1173–1175.
- [44] J. Choi, PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2003**.
- [45] H. Masuda, K. Fukada, *Science* **1995**, *268*, 1466–1468.
- [46] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677–680.
- [47] J. Lee, G. Gu, H. Kim, K. Jeong, J. Bae, J. Suh, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2387–2391.
- [48] J. Yuan, F. He, D. Sun, X. Xia, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1841–1844.
- [49] T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1427–1428.
- [50] W. Hu, L. Yuan, Z. Chen, D. Gong, K. Saito, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 1–5.
- [51] W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. Grimes, P. Kichambare, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3083–3085.
- [52] T. Iwasaki, T. Maotoi, T. Den, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2044–2046.
- [53] G. Che, B. Lakshmi, C. Martin, E. Fisher, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 260–267.
- [54] J. Papadopoulos, J. Xu, M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 367–369.
- [55] J. Miao, Y. Cai, Y. Chan, N. Wang, *Microsc. Microanal.* **2005**, *11*, 1414–1415.
- [56] T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2109–2113.
- [57] M. Kumar, S. Ramaprabhu, *J. Phys. Chem B* **2006**, *110*, 11291–11298.
- [58] T. Zhang, M. B. Nix, B.-Y. Yoo, M. A. Deshusses, N. V. Myung, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1153–1158.
- [59] J.-S. Ye, Y. Wen, W.-D. Zhang, H. F. Cui, G. Q. Xu, F.-S. Sheu, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3994–4001.
- [60] P. Ajayan, L. Schadler, P. Braun, *Nanocomposite science and technology*, Wiley VCH Weinheim, **2003**.

- [61] J. Salvetat, J. Bonard, N. Thomson, A. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 255–260.
- [62] J. Salvetat, A. Kulik, J. Bonard, G. Briggs, T. Stöckli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. Burnham, L. Forro, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 161–165.
- [63] M. Babaa, E. McRae, S. Delpeux, J. Ghanbaja, F. Valsaque, F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 49–53.
- [64] S. Delpeux-Ouldriane, K. Szostak, E. Franckowiak, F. Beguin, *Carbon* **2006**, *44*, 799–823.
- [65] H. Li, W. Lu, J. Li, X. Bai, C. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 086601.
- [66] H. Kajiura, A. Nandyala, A. Bezryadin, *Carbon* **2005**, *43*, 1317–1339.
- [67] R. Grow, *Carbon Nanotubes - Properties and Applications*, CRC Press, **2006**.
- [68] K. Kordas, G. Toth, P. Moilanen, M. Kumpumäki, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, R. Vajtai, P. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123105.
- [69] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 215502.
- [70] D. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. Yoon, J. Ahn, S. Wang, Q. Zhou, Q. Qang, J. Li, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 165440.
- [71] J. Hone, M. Llaguno, M. Biercuk, A. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J. Fischer, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 339–343.
- [72] C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong, H. Cheng, M. Dresselhaus, *Science* **1999**, *286*, 1127–1129.
- [73] C. Chen, X. Wu, J. Lin, K. Tan, *Science* **1999**, *285*, 91–93.
- [74] K. Choy, *Prog. Mater. Sci.* **2003**, *48*, 57–170.
- [75] W. Rees, *CVD of Nonmetals*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **1996**.
- [76] B. Schultrich, *VIP* **2007**, *19*, 32–33.
- [77] P. Delhaes, *Carbon* **2002**, *40*, 641–657.
- [78] W. Benzinger, A. Becker, K. Hüttinger, *Carbon* **1996**, *34*, 957–966.
- [79] A. Becker, K. Hüttinger, *Carbon* **1998**, *36*, 177–199.
- [80] W. Benzinger, K. Hüttinger, *Carbon* **1996**, *34*, 1465–1471.

- [81] K. Norinaga, O. Deutschmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3547–3557.
- [82] N. Birakayala, E. Evans, *Carbon* **2002**, *40*, 675–683.
- [83] A. Becker, K. Hüttinger, *Carbon* **1998**, *36*, 201–211.
- [84] E. Bouchard, J. Lavenac, J. Roux, F. Langlais, P. Delhaes, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 125–130.
- [85] G. Dong, K. Hüttinger, *Carbon* **2002**, *40*, 2515–2528.
- [86] J. Antes, Z. Hu, W. Zhang, K. Hüttinger, *Carbon* **1999**, *37*, 2031–2039.
- [87] A. Becker, K. Hüttinger, *Carbon* **1998**, *36*, 225–232.
- [88] Z. Hu, G. Schoch, K. Hüttinger, *Carbon* **2000**, *38*, 1059–1065.
- [89] M. Lieberman, H. Pierson, *Carbon* **1974**, *12*, 233–241.
- [90] J. Vallerot, X. Bourrat, *Carbon* **2006**, *44*, 1565–1571.
- [91] E. Bortchagovsky, B. Reznik, D. Gerthsen, A. Pfrang, T. Schimmel, *Carbon* **2003**, *41*, 2427–2451.
- [92] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 92–101.
- [93] A. Oberlin, *Carbon* **2002**, *40*, 7–24.
- [94] R. Diefendorf, W. Tokarsky, *US Air Force*, Afml-tr-72-133 technical report, **1972**.
- [95] P. Delhaes, *Proc. Euro-CVD 11* **1998**, *4*, 486–495.
- [96] B. Reznik, K. Hüttinger, *Carbon* **2002**, *40*, 617–636.
- [97] J. Lewis, W. Lackey, S. Vaidyaraman, *Carbon* **1997**, *35*, 103–112.
- [98] H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 126–129.
- [99] J. Suh, J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2047–2049.
- [100] T. Xu, G. Zangari, R. Metzger, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 37–41.
- [101] T. Xu, R. Piner, R. Ruoff, *Langmuir* **2003**, *19*, 1443–1445.
- [102] T. Yanagishita, M. Sasaki, K. Nishio, H. Masuda, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 429–432.
- [103] M. Whitby, N. Quirke, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 87–94.
- [104] L. V. Wal, A. Tomasek, K. Street, W. Thompson, D. Hull, *NASA/TM Report* **2003**, *212214*, 1–13.



- [105] H. Shim, R. Hurt, N. Yang, *Carbon* **2000**, *38*, 29–45.
- [106] M. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Beguin, C. Clinard, J. Rouzaud, *Carbon* **2004**, *42*, 1305–1310.
- [107] J. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon, *Carbon* **2006**, *44*, 1833–1844.
- [108] U. Ritter, P. Scharff, C. Siegmund, O. Dmytrenko, N. Kulish, Y. Prylutsky, N. Belyi, V. Gubanov, L. Komarova, S. Lizunova, V. Poroshin, V. Shlapatskaya, H. Bernas, *Carbon* **2006**, *44*, 2694–2700.
- [109] A. Keszler, L. Nemes, S. Ahmad, X. Fang, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2004**, *6*, 1269–1274.
- [110] R. Saito, A. Jorio, A. S. Filho, A. Grueneis, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physica B* **2002**, *323*, 100–106.
- [111] P. Tan, Y. Deng, D. Q. Zhao, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 5435–5439.
- [112] *PeakFit(R) Ver.4.12 Handbuch*.
- [113] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* **1995**, *33*, 1561–1565.
- [114] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. Weldon, M. Delamasiere, S. Draper, H. Zandbergen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 53–58.
- [115] F. Wu, H. Cheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 4302–4307.
- [116] B. Teo, X. Sun, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 529–540.
- [117] G. Wallraff, W. Hinsberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1801–1821.
- [118] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 95–102.
- [119] A. Bosman, H. Janssen, E. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665–1688.
- [120] P. Schwab, M. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1933.
- [121] S. Bal, S. Samal, *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 379–386.
- [122] S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, *Scr. Mater.* **2005**, *53*, 793–797.
- [123] C. B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, S. H. Hong, *Mat. Sci. Eng. A* **2005**, *395*, 124–128.
- [124] J. Sun, L. Gao, W. Li, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5169–5172.

- [125] P. M. Ajayan, J. M. Tour, *Nature* **2007**, *447*, 1066–1068.
- [126] B. Steinert, D. Dean, *Polymer* **2009**, *50*, 898–904.
- [127] E. Camponeschi, R. Vance, M. Al-Haik, H. Garmestani, R. Tannenbaum, *Carbon* **2007**, *45*, 2037–2046.
- [128] W. Zhang, R. Picu, N. Koratkar, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 285709.
- [129] F. Erdogan, P. Joseph, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 262–70.
- [130] Y. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, F. Babonneau, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 820–832.
- [131] X. Zhang, L. Zhang, W. Chen, G. Meng, M. Zheng, L. Zhao, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2511–2515.
- [132] P. Mardilovich, A. Govyadinov, N. Mukhurov, A. Rzhevskii, R. Paterson, *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*, 131–142.
- [133] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 406–446.
- [134] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors: new technology for modern chemistry*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, **2000**.
- [135] R. Johnstone, A. Wilby, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129–170.
- [136] Y. Verde, G. Alonso-Nunez, M. Miki-Yoshida, M. Jose-Yacaman, V. Ramos, A. Keer, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 826–830.
- [137] T. Ebbesen, H. Hiura, M. Bisher, M. Treacy, J. Shreeve-Keyer, R. Haushalter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 155–157.
- [138] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 733–737.
- [139] X. Li, I. Hsing, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5250–5258.
- [140] V. Yilmaz, H. Icbudak, *Thermochim. Acta* **1996**, *276*, 115–122.
- [141] H. Krupp, *Advan. Colloid Interface Sci.* **1967**, *1*, 111–239.
- [142] W. Peukert, *Vorlesungsbegleitendes Skript TUM* **2003**.
- [143] R. Ruibal, V. Ernst, *J. Morph.* **1965**, *117*, 271–294.
- [144] U. Hiller, *Form. Funct.* **1971**, *4*, 240–253.

- [145] U. Hiller, *Z. Morphol. Tiere* **1969**, *62*, 307–362.
- [146] K. Autumn, A. Peattie, *Integr. Compar. Biol.* **2002**, *42*, 1081–1090.
- [147] A. Russel, *Integr. Compar. Biol.* **2002**, *42*, 1154–1163.
- [148] R. Spolenak, S. Gorb, H. Gao, E. Arzt, *Proc. R. Soc. Lond. A* **2004**, *461*, 305–319.
- [149] A. del Campo, C. Greiner, E. Arzt, *Langmuir* **2007**, *23*, 10235–10243.
- [150] K. Autumn, Y. Liang, S. Hsieh, W. Zesch, W. Chan, T. Kenny, R. Fearing, R. Full, *Nature* **2000**, *405*, 681–684.
- [151] A. Kesel, A. Martin, T. Seidl, *Smart Mater. Struct.* **2004**, *13*, 512–518.
- [152] W. Cho, I. Choi, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1089–1096.
- [153] M. Northen, C. Greiner, E. Arzt, K. Turner, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3905–3909.
- [154] C. Greiner, E. Arzt, A. del Campo, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1–4.
- [155] A. Geim, S. Dubonos, I. Grigorieva, K. Novoselov, A. Zhukov, S. Shapoval, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 461–463.
- [156] L. Ge, S. Sethi, L. Ci, P. Ajayan, A. Dhinojwala, *PNAS* **2007**, *104*, 10792–10795.
- [157] B. Yurdumakan, N. Raravikar, P. Ajayan, A. Dhinojwala, *Chem. Commun.* **2005**, *30*, 3799–3801.
- [158] L. Qu, L. Dai, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3844–3849.
- [159] L. Qu, L. Dai, M. Stone, Z. Xia, Z. Wang, *Science* **2008**, *322*, 238–242.
- [160] A. Cao, P. Dickrell, W. Sawyer, M. Ghasemi-Nejhad, P. Ajayan, *Science* **2005**, *310*, 1307–1310.
- [161] J. Suhr, P. Victor, L. Ci, S. Sreekala, X. Zhang, O. Nalamasu, P. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *2*, 417–421.
- [162] R. Zakeri, C. Watts, H. Wang, P. Kohli, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1954–1963.
- [163] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, *Nature* **1999**, *402*, 253–254.
- [164] C. Papadopoulos, A. Rakitin, J. Li, A. Vedeneev, J. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3476–3479.
- [165] M. Eberhard, G. Pass, M. Picker, R. Beutel, R. Predel, S. Gorb, *J. Morphol.* **2009**, -, in press.

- [166] E.-S. Oh, *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21*, 494–503.
- [167] M. Varenberg, A. Peressadko, S. Gorb, E. A. ans S. Mrotzek, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, N066105.
- [168] R. French, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2117–2146.
- [169] H. C. Hamaker, *Physica IV* **1937**, *10*, 1058.
- [170] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 2673–2677.
- [171] J. Visser, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1972**, *3*, 331–363.
- [172] H.-J. Butt, B. Capella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1–152.
- [173] J. Visser, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1981**, *15*, 157–169.
- [174] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622–625.
- [175] P. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **2000**, *287*, 1801–1804.
- [176] N. Hoa, N. Quy, Y. Cho, D. Kim, *Sens. Actuator B-Chem* **2007**, *127*, 447–454.
- [177] X. Tang, S. Bansaruntip, N. Nakayama, E. Yenilmez, Y. Chang, Q.Wang, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1632–1636.
- [178] J. Novak, E. Snow, E. Houser, D. Park, J. Stepnowski, R. McGill, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 4026–4028.
- [179] T. Hirata, S. Amiya, M. Akiya, O. Takei, T. Sakai, R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 233106.
- [180] P. Gründler, *Chemical Sensors*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**.
- [181] H. Peng, C. Chang, S. Aloni, T. Yuzvinsky, A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 087203.
- [182] C. Lan, P. Srisungsitthusunti, P. Amama, T. Fisher, X. Xu, R. Reifengerger, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 125703.
- [183] T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, J. Bennett, H. Ghaemi, T. Thio, *Nature* **1996**, *382*, 54–56.
- [184] J. Chung, K. Lee, J. Lee, D. Troya, G. Schatz, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 1596–1602.
- [185] S. Peng, K. Cho, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 513–517.

- [186] C. Stampfer, T. Helbling, D. Obergfell, B. Schöberle, M. Tripp, A. Jungen, S. Roth, V. Bright, C. Hierold, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 233–237.
- [187] C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, *IEEE Sens. J.* **2006**, *6*, 613–617.
- [188] S. Paulson, M. Falvo, N. Snider, A. Helser, T. Hudson, A. Seeger, R. Taylor, R. Superfine, S. Washburn, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2936–2938.
- [189] W. Fa, F. Hu, J. Dong, *Phys. Lett. A* **2004**, *331*, 99–104.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider danke ich für die freundliche Aufnahme als Doktorand in seine Arbeitsgruppe und für die Möglichkeit, jederzeit mit Fragen zu ihm kommen zu können. Außerdem möchte ich mich besonders für die Freiräume bei der Wahl der Themen bedanken.

Des Weiteren danke ich allen Kollegen für ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima. Für die fachliche Zusammenarbeit im Rahmen meiner Dissertation möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. O. Yilmazoglu für die Plasma-Behandlung der Proben sowie für die lithographische Strukturierung und Messung der elektrischen Eigenschaften, aber auch für interessante Diskussionen danken. Herrn Dr. J. Engstler danke ich außerdem besonders für die Hilfsbereitschaft und die gute Einführung am Arbeitsplatz, die mir den Anfang in der neuen Umgebung sehr erleichtert hat. Weiterhin möchte ich mich bei ihm für die TEM-Aufnahmen bedanken. V. Siozios möchte ich für die Aufnahmen der XRD-Spektren sowie für angenehme Kaffeepausen und Gespräche danken. Letzteres gilt ebenso für A. Hornik. Dr. E. Ionescu danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. S. Gorb für die Messung der artifiziellen Haftstrukturen bedanken. Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die zuverlässige Durchführung der Arbeiten.

Ich bedanke mich bei J. Bender für die gute Verpflegung während des Zusammenschreibens und für alle Hinweise bezüglich der neuen Rechtschreibreform.

Mein uneingeschränkter Dank gilt schließlich meiner Familie und meinen Freunden. Bei meinen Eltern und meiner Schwester möchte ich mich an dieser Stelle herzlich für die unermüdliche Unterstützung seit meiner Geburt bedanken.

# LEBENS LAUF

## PERSÖNLICHE DATEN

Name: Alexander Popp

Geburtsdatum: 20.04.1979

Anschrift: Johann-Köhler-Str. 17  
97506 Grafenrheinfeld

## PROMOTION

11/2005-dato Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,  
Technische Universität Darmstadt

Dissertationsthema: „Untersuchungen zur templatgestützten Herstellung und zum Anwendungspotential hochgeordneter Kohlenstoffnanoröhren“

## HOCHSCHULSTUDIUM

11/1999-08/2005 Studium des Chemie-Ingenieurwesens,  
Technische Universität München,  
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Diplomarbeit: „Untersuchung verschiedener Konfigurationen einer Reaktivrektifikationskolonne“,  
Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik,  
Technische Universität München

Auslandssemester: „Preparation and characterisation of a series of gold-based catalysts for methanol synthesis“,  
Department of Chemical Engineering,  
Universität von Kapstadt, Südafrika

Studienarbeit: „Numerische Untersuchung von Druckstößen in Rohrleitungen“,  
Lehrstuhl für Apparate- und Anlagenbau,  
Technische Universität München

## PRAKTIKA

09-10/2002: Praktikum bei DIEHL Munitionssysteme GmbH, Nonnweiler

02-03/2001: Praktikum bei EON Kernkraft GmbH, Grafenrheinfeld

08-09/1998:           Praktikum bei FAG Industrial Bearings AG, Elfershausen

## **WEHR-/ERSATZDIENST**

1998-1999:           Jägerlehrbataillon 353, Hammelburg

## **SCHULBILDUNG**

1989-1998:           Celtis-Gymnasium Schweinfurt,  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Darmstadt, 26.05.2009

Alexander Popp



Alexander Popp  
Johann-Köhler-Str. 17  
97506 Grafenrheinfeld

26.05.2009

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Alexander Popp

Alexander Popp  
Johann-Köhler-Str. 17  
97506 Grafenrheinfeld

26.05.2009

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Alexander Popp